

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1902.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXVI.

PARIS,

MASSON ET C[ie], ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LES COMBINAISONS DU FER AVEC LE SILICIUM;

PAR M. PAUL LEBEAU.

Nos connaissances sur les combinaisons définies que forme le silicium avec les métaux sont encore fort restreintes. Alors que, depuis les belles recherches de M. Moissan, les carbures métalliques constituent l'un des plus intéressants Chapitres de la Chimie minérale, nous ne connaissons encore qu'un petit nombre de siliciures bien définis.

Parmi cette dernière classe de composés, les siliciures des métaux de la famille du fer forment un groupe important. Ils existent en effet dans beaucoup de produits métallurgiques où leur formation et leur composition sont souvent mal déterminées. De plus, l'apparition récente, dans le domaine industriel, de ferrosiliciums riches et d'autres produits siliciés de l'électrométallurgie augmente encore l'intérêt qui se rattache à l'étude de ces siliciures.

Nous ferons connaître dans ce Mémoire les résultats de nos recherches sur les combinaisons du fer avec le silicium.

C'est une circonstance fortuite qui nous a conduit à la préparation facile de ces siliciures. Dans le cours de nos travaux sur le traitement de l'émeraude au four électrique ([1]), en vue de préparer une notable quantité de glucine, nous avons souvent rencontré, dans les produits de réduction de l'émeraude par le charbon ou le carbure de calcium, des masses métalliques à cassure cristalline présentant parfois de véritables géodes remplies de cristaux.

Nous avons pu détacher mécaniquement quelques-uns de ces cristaux, et leur analyse qualitative nous a montré qu'ils renfermaient du silicium, du fer, du cuivre et une petite quantité de calcium et de siliciure de carbone. L'existence de cette sorte d'alliage pouvait être attribuée à la réduction des composés siliciés plus ou moins ferrugineux que contenaient à la fois l'émeraude et le carbure industriel employés; le cuivre provenait d'une cause accidentelle, chute dans le four, par exemple, d'une pièce d'une monture d'électrode. Des dosages effectués sur des échantillons appartenant à des masses métalliques différentes avaient donné des résultats suffisamment concordants pour qu'il nous fût permis de supposer que nous avions obtenu un siliciure double défini de fer et de cuivre.

Voici, en effet, deux de ces analyses qui établissent pour ces cristaux une grande analogie de composition :

([1]) P. Lebeau, *Annales de Physique et de Chimie* (7), t. XVI, 1899, p. 457.

	Échantillons.	
	N° 1.	N° 2.
Siliciure	25,8	26,3
Fer	30,2	30,5
Cuivre	41,4	40,7
Silicium de carbone	2,1	2,3
	99,5	99,8

Un rapide examen des propriétés nous a démontré que ce prétendu siliciure double, malgré son apparence, était formé par des cristaux d'un siliciure de fer cimentés par du siliciure de cuivre. Un traitement à l'acide azotique nous a permis de dissoudre ce dernier et d'isoler un composé défini, parfaitement cristallisé, répondant à la formule SiFe.

Cette expérience établissait que le siliciure de cuivre, ou plutôt le cuivre silicié, était un excellent dissolvant du siliciure de fer. Nous avons en outre observé dans nos premiers essais que, contrairement aux affirmations de Heusler (¹), le fer présente plus d'affinité pour le silicium que le cuivre. Si l'on chauffe du fer avec du cuivre renfermant du siliciure de cuivre, ce dernier corps est décomposé, il se forme un siliciure de fer et le cuivre s'appauvrit en silicium.

En changeant les proportions relatives du fer et du cuivre silicié employées, ou bien encore en mettant en présence une même proportion de fer et des cuprosiliciums de plus en plus riches, nous avons pu préparer des composés différents. En un mot, en faisant varier les rap-

(¹) Heusler, *Dingler's politechnisches Journal*, t. CCLXI, 1886, p. 478.

ports des différents termes du système : cuivre, fer, silicium, nous avons pu obtenir, à l'état de pureté et parfaitement cristallisés, les siliciures de fer répondant aux formules suivantes : $SiFe^2$, $SiFe$ et Si^2Fe.

I. — Siliciure de fer, $SiFe^2$.

Le siliciure de fer $SiFe^2$ a été préparé pour la première fois par Hahn ([1]). Il l'obtenait sous forme de produit fondu en faisant réagir à la fois le silicium et le sodium sur un chlorure double de fer et de sodium préparé par la calcination du fer réduit avec du chlorure d'ammonium et du chlorure de sodium. Ce siliciure de Hahn n'était pas très pur; il abandonnait en effet, par l'action de l'acide fluorhydrique, des cristaux d'aspect soyeux d'un autre siliciure répondant à la formule Si^2Fe. M. Moissan ([2]) a le premier préparé le composé $SiFe^2$, cristallisé dans l'action directe du fer sur le silicium, à la température du four électrique ou du four à vent, ou bien encore dans le produit résultant de la réduction de l'oxyde de fer par le silicium.

En 1891, M. Osmond ([3]) l'a rencontré dans le résidu de la dissolution d'un produit, renfermant 11 pour 100 de silicium, dans une solution saturée de chlorure double de cuivre et d'ammonium. En étudiant, le résidu de l'attaque par l'acide sulfurique à 5 pour 100 de SO^4H^2, d'un ferro-silicium pauvre en manganèse, MM. Carnot et Goutal ([4]) en ont isolé une portion magnétique

---

([1]) Hahn, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 57.
([2]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 621.
([3]) F. Osmond, *Comptes rendus*, t. CXIII, 1891, p. 474.
([4]) Carnot et Goutal, *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1240.

présentant la composition chimique du siliciure de fer $SiFe^2$.

Nous avons réussi à préparer ce siliciure en faisant agir un excès de fer sur le cuivre silicié.

Nous avons employé pour ces recherches tantôt un siliciure de cuivre préparé par union directe du cuivre et du silicium et par conséquent très pur, tantôt le siliciure de cuivre industriel. L'échantillon de ce dernier corps que nous avons le plus souvent utilisé renfermait 10 pour 100 de silicium (¹).

Il se dissolvait presque complètement dans l'acide azotique. Il ne laissait qu'un résidu très faible, 0,34 pour 100, constitué par un peu de silice et de cristaux métalliques que nous avons identifiés avec le siliciure de fer SiFe.

Pour préparer le siliciure $SiFe^2$, on porte au four à vent, dans un creuset de porcelaine brasqué au milieu d'un creuset de Doulton, un mélange de 150^g de fer et de 300^g de siliciure de cuivre industriel à 10 pour 100 de silicium. Le fer est donc en grand excès par rapport au silicium. On chauffe pendant plusieurs heures au coke, puis au charbon de cornue. Si l'opération a été bien conduite, on obtient un culot fondu, qui a pris la forme du creuset, de la couleur du bronze et presque malléable. On traite le culot par l'acide azotique à 10 pour 100 jusqu'à dissolution complète de la partie cuivreuse; il reste une masse cristalline spongieuse, qui conserve souvent la forme primitive et qui est constituée par un enchevêtrement de cristaux de siliciure de fer.

(¹) *Analyse du siliciure de cuivre industriel :* Silicium pour 100, trouvé 10,4 et 10,5.

La presque totalité du silicium a été prise par le fer, cependant on en trouve encore une petite quantité dans les dissolutions cuivriques, ce qui tend à prouver qu'il se produit dans cette masse métallique en fusion des sortes d'équilibres comparables à ceux que l'on observe dans les dissolutions salines et les alliages. Quel que soit l'excès de fer, nous avons toujours constaté la présence du fer, du cuivre faiblement silicié et du siliciure de fer.

On termine la purification du siliciure en le lavant à la soude à 10 pour 100, puis finalement à l'acide azotique et à l'eau.

La poussière cristalline résiduelle doit être entièrement attirable à l'aimant.

La préparation de ce siliciure peut encore être réalisée au four électrique. Il suffit alors de chauffer pendant 5 à 6 heures avec un courant de 900 ampères sous 45 à 50 volts le mélange précédent (1). On peut sans inconvénient augmenter la proportion de siliciure de cuivre par rapport au fer, sans dépasser toutefois celle de 400g de siliciure de cuivre à 10 pour 100 pour 80g de fer. On a ainsi un culot plus rapidement attaquable par l'acide azotique et les cristaux de siliciure de fer sont mieux formés. Le rendement est presque théorique. Le produit renferme parfois une petite quantité du siliciure SiFe que l'aimant ne sépare qu'incomplètement; pour le purifier il suffit de le dissoudre de nouveau dans le cuivre. Ce métal s'empare d'une partie du silicium, en raison de la dissociation relativement facile du composé SiFe, dont nous aurons l'occasion de parler plus loin. En reprenant ce nouveau culot

---

(1) Il est évident qu'une intensité de courant aussi grande n'est pas nécessaire; avec une intensité plus faible il suffira d'augmenter la durée de la chauffe.

par l'acide azotique étendu, on obtient enfin un produit très pur.

Ce siliciure répond exactement à la formule $SiFe^2$. Il se présente en cristaux brillants, d'un gris de fer, possédant des pointements d'octaèdres et groupés sous forme de dendrites. Sa densité est de 6,85 à $+20°$. Il ne raye pas le quartz et n'entame que difficilement l'orthose. Sa dureté est donc voisine de 6. Il fond au-dessous de 1200°, en donnant un produit cassant, beaucoup plus blanc que le fer, rappelant l'aspect de la fonte blanche. Il est magnétique.

Ses propriétés chimiques sont identiques à celles du siliciure préparé par la méthode de M. Moissan. Nous avons constaté que ce siliciure était inattaquable par l'acide azotique étendu ou concentré. Toutefois, par une action prolongée, surtout lorsqu'il est très divisé, il se recouvre d'une couche opalescente de silice visible au microscope, et du fer entre en solution. L'acide chlorhydrique le dissout au contraire assez facilement. L'eau régale le détruit plus lentement.

Les lessives alcalines étendues (10 à 20 pour 100 de NaOH) sont sans action à froid, mais une solution de soude à 50 pour 100 de NaOH attaque superficiellement les cristaux après quelques heures de contact à froid; à chaud, la réaction s'accélère, de la silice entre en solution, et la liqueur tient en suspension des flocons d'oxyde de fer.

L'eau de chlore n'altère point le siliciure de fer même après plusieurs jours de contact, tandis que les solutions des hypochlorites alcalins les ternissent, en même temps que de petites bulles gazeuses se forment à leur surface.

Le siliciure $SiFe^2$ est un composé relativement stable et

qui doit se former avec un dégagement de chaleur notable. Il se dissout, en effet, dans un certain nombre de métaux sans altération.

On peut, par exemple, le dissoudre dans l'argent en fusion. Par refroidissement il cristallise dans la masse et on peut le retrouver intégralement en dissolvant le culot dans l'acide azotique. Il n'entre pas trace de fer en solution, et il n'y a pas de silicium libre. Les résultats sont les mêmes, que l'on opère à une température peu supérieure au point de fusion de l'argent ou vers le point d'ébullition de ce métal au four électrique.

Avec le cuivre, on obtient également une facile dissolution de ce composé; toutefois on constate, en reprenant le produit de la fusion du mélange de cuivre et de siliciure de fer par l'acide azotique, qu'une petite quantité de fer et de silice entre en solution. Le cuivre présentant une certaine affinité pour le silicium, il se produit un équilibre.

Analyse du siliciure $SiFe^2$. — Un poids déterminé de ce siliciure a été attaqué par l'acide chlorhydrique. La dissolution se produit lentement, mais d'une façon complète. On évapore à sec pour rendre la silice inattaquable, on reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau, et le fer est précipité de la solution à l'état de sesquioxyde hydraté par l'ammoniaque.

			Théorie pour SiF^2.
Silicium........	19,22	19,37	20
Fer............	80,84	80,19	80

II. — Siliciure de fer, SiFe.

Dans le Mémoire précédemment cité, Hahn a signalé un composé silicié auquel il assigne la formule Si^9Fe^{10}.

Il obtenait ce produit sous forme de grains métalliques fondus dans la réduction d'un chlorure double de fer et de sodium, par le sodium en présence de fluosilicate de sodium. Ce chimiste regardait ce corps comme un mélange des siliciures $SiFe^2$ et Si^2Fe. C'était plus vraisemblablement un mélange du siliciure $SiFe^2$ et du siliciure Si Fe.

Ce dernier corps est décrit pour la première fois par Fremy (¹) : « En décomposant le chlorure de silicium par le fer au rouge, le fer se charge peu à peu de silicium, et si l'on prolonge l'opération suffisamment, le siliciure produit se volatilise et se dépose en petits cristaux contenant environ 33 parties de silicium pour 67 parties de fer, ce qui correspond sensiblement à la formule Si Fe. Ce sont de petits octaèdres très durs de couleur jaune grisâtre. *Ils sont insolubles dans l'eau régale,* mais ils sont attaqués par la potasse fondue.

L'action du cuivre silicié sur le fer nous a permis de préparer un composé défini, bien cristallisé, répondant à la formule Si Fe, mais dont les propriétés sont un peu différentes de celles du siliciure de Fremy.

Lorsque l'on fait réagir des quantités croissantes de cuivre silicié à 10 pour 100 de silicium sur un même poids de fer, on peut isoler, des culots obtenus, des produits cristallisés de plus en plus riches en silicium, mais dont la teneur ne dépasse pas cependant 33 pour 100. On sépare ces produits en deux parties : l'une magnétique, formée de siliciure $SiFe^2$; l'autre, non attirable à l'aimant, répondant sensiblement à la formule Si Fe. On peut, en employant des proportions convenables de fer et de cuivre silicié, obtenir seulement ce dernier composé.

(¹) FREMY, *Encyclopédie Fremy,* Article *Fer,* t. XX, p. 93.

Le siliciure de cuivre est grossièrement pulvérisé et mélangé avec 10 pour 100 de son poids de limaille de fer ou, mieux, de fer réduit pur. Nous opérions sur 400^g de siliciure de cuivre et 40^g de fer. Le mélange était placé dans un creuset de charbon que nous disposions dans le four électrique à creuset de M. Moissan. Le four était alimenté par un courant de 950 ampères sous 45 volts et la durée de la chauffe était de 4 à 5 minutes.

On obtient un culot parfaitement fondu à cassure homogène très cristalline et d'un blanc métallique rappelant la cassure récente du siliciure de cuivre. Ce culot est concassé et les fragments obtenus sont traités dans une capsule de porcelaine par de l'acide azotique étendu de son volume d'eau. L'attaque est rapide au début, puis il est nécessaire d'élever progressivement la température.

L'excès de siliciure de cuivre se dissout peu à peu et l'on voit apparaître les cristaux de siliciure de fer encore empâtés de silice gélatineuse. Lorsque la masse est complètement désagrégée, on lave par décantation pour éliminer entièrement l'azotate de cuivre. On verse ensuite sur le résidu 200$^{cm^3}$ à 300$^{cm^3}$ de lessive de soude ordinaire étendue de son volume d'eau, et l'on maintient la capsule de 10 à 15 minutes au bain-marie en agitant constamment son contenu.

On lave ensuite avec une grande quantité d'eau et les cristaux de siliciure de fer apparaissent alors très brillants, doués d'un vif éclat métallique. On traite de nouveau par l'acide azotique et par la soude jusqu'à ce que ces réactifs n'enlèvent plus trace de cuivre et de silice. On lave finalement à l'eau distillée et l'on sèche à l'étuve.

Le siliciure ainsi préparé se présente soit en cristaux isolés tétraédriques, soit en cristaux groupés sui-

vant un arrangement rappelant celui du silicium cristallisé.

La densité des cristaux à 15° est de 6,17. Ils rayent facilement le quartz mais n'attaquent pas le corindon.

Le siliciure de fer n'est pas altéré visiblement dans un courant d'hydrogène ou d'oxygène sec à la température de la grille à analyse.

Le fluor l'attaque à froid avec incandescence en produisant du fluorure de fer qui conserve la forme des cristaux.

Le chlore et le brome réagissent également avec incandescence au rouge sombre.

Le soufre ne l'attaque pas au-dessous du rouge.

Les acides azotique et sulfurique en solutions étendues ou concentrées sont sans action sur ce composé.

L'acide chlorhydrique le dissout lentement mais complètement. L'eau régale l'attaque d'autant mieux qu'elle renferme plus d'acide chlorhydrique, toutefois moins bien que ce dernier réactif.

L'acide fluorhydrique et le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique dissolvent très rapidement le siliciure SiFe.

Les alcalis fondus, les carbonates ou le mélange de nitrate et de carbonates alcalins l'attaquent facilement.

Nous avons vu que le siliciure $SiFe^2$ pouvait être dissous dans certains métaux sans décomposition; il n'en est plus de même pour le composé SiFe, qui se dissocie dans les mêmes conditions en donnant du silicium libre et du siliciure $SiFe^2$.

Cette dissociation se produit très nettement dans l'argent, métal sans action chimique sur le silicium, ainsi que

l'a démontré M. Moissan (¹). Si l'on chauffe au four électrique, jusqu'à volatilisation apparente de l'argent, un mélange de 50^g d'argent et de 100^g de siliciure $SiFe$, on obtient après refroidissement un culot bien fondu. Traité par l'acide azotique, ce culot, qui avait l'aspect et la malléabilité de l'argent, nous a fourni une poudre cristalline et une sorte de noyau formé par un globule fondu de siliciure qui n'avait pas été entièrement dissous par le métal en fusion. La partie cristallisée examinée sous le microscope n'était pas homogène, elle renfermait des cristaux d'éclat métallique rappelant le siliciure $SiFe^2$, et des cristaux parfois transparents présentant nettement l'aspect du silicium. Il était d'ailleurs facile d'isoler ce dernier par un traitement à l'acide fluorhydrique et de les caractériser.

Les cristaux d'aspect métallique étaient magnétiques et correspondaient bien, ainsi que nous l'avons vérifié par l'analyse, au siliciure $SiFe^2$. Le globule fondu était formé d'un mélange des deux siliciures $SiFe^2$ et $SiFe$.

En opérant avec une quantité d'argent plus grande par rapport au poids de siliciure, nous avons pu dissoudre complètement ce dernier et produire une véritable décomposition suivant l'équation :

$$2\,SiFe = SiFe^2 + Si.$$

Poids du culot d'argent : 25^g.

Résidu après l'action de l'acide azotique : $0^g,208$.

Après l'action de l'acide fluorhydrique : $0^g,031$.

Ce dernier résidu est du silicium pur.

D'après l'équation ci-dessus, on aurait dû obtenir

(¹) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 621.

0g,0346 de silicium libre. Le silicium étant relativement volatil à ces températures élevées, il en résulte que le poids de silicium retrouvé dans le culot doit être un peu faible.

Il n'est pas nécessaire, pour produire cette décomposition du siliciure SiFe, d'atteindre une température aussi élevée. Elle a également lieu à une température peu supérieure à celle de la fusion de l'argent.

Dans le cas du cuivre, la transformation du siliciure SiFe en siliciure $SiFe^2$ se produit également bien, mais le silicium libéré est dans ce cas entièrement combiné au cuivre et, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, une partie du siliciure $SiFe^2$ est elle-même détruite.

Poids de cuivre employé : 100g.

Poids de siliciure SiFe : 5g.

Poids de siliciure $SiFe^2$ résultant de la décomposition du précédent : 3g,47.

Quantité calculée de $SiFe^2$: 4g,16.

Enfin en chauffant le siliciure SiFe avec du fer on obtient encore du siliciure $SiFe^2$.

Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour l'étude de l'état dans lequel se trouve le silicium dans les produits métallurgiques.

Analyse du siliciure SiFe. — La dissolution du siliciure peut être obtenue à l'aide de l'acide chlorhydrique et l'analyse est alors conduite comme dans le cas du siliciure $SiFe^2$.

On peut opérer plus rapidement en attaquant le produit par une lessive concentrée de potasse, que l'on obtient en ajoutant un peu d'eau, dans le creuset d'argent où doit se faire l'opération, à la potasse fondue pure du commerce. On concentre à une douce chaleur, l'attaque se produit d'une façon régulière et est rapidement complète; on

chauffe peu à peu jusqu'à fusion ignée. La masse est reprise par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, et l'on sépare ensuite la silice du fer par la méthode ordinaire.

				Théorie pour SiFe.
Silicium...	33,18	33,09	33,40	33,33
Fer......	66,28	66,72	65,35	66,66

III. — Siliciure de fer Si^2Fe.

En dissolvant son siliciure $SiFe^2$ dans l'acide fluorhydrique faible à froid, Hahn [1] a constaté qu'il abandonnait un résidu cristallin soyeux inattaquable par les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds, ainsi que par l'oxygène à la chaleur rouge et qui avait pour composition :

		Rapport atomique.
Si..................	29,85	2,09
Fe..................	29,31	1,05

De Chalmot [2], en préparant des ferrosiliciums riches au four électrique, a isolé de ces produits par le procédé de Hahn, c'est-à-dire par l'acide fluorhydrique étendu, un composé qui lui donna à l'analyse des chiffres voisins de ceux exigés par la formule Si^2Fe. Le rendement était très faible, environ 2 pour 100 en partant d'un ferrosilicium à 39 pour 100 de Si.

(1) Hahn, *loc. cit.*
(2) G. de Chalmot, *American ch. J.*, t. XVIII, p. 118.

Nous avons cherché à utiliser l'action du cuivre silicié sur le fer pour obtenir ce siliciure Si^2Fe pur et cristallisé.

Nous avons tout d'abord chauffé au four électrique un poids déterminé de fer avec un grand excès de siliciure de cuivre, soit 400g de siliciure de cuivre à 10 pour 100 et 20g de fer; ce poids de fer exigeant, pour former Si^2Fe, son poids de silicium, nous avions donc ajouté le double de cette quantité.

La chauffe a duré 5 minutes dans un four alimenté par un courant de 950 ampères sous 50 volts. Le culot obtenu a été concassé, puis traité par l'acide azotique jusqu'à dissolution complète de l'excès de cuivre silicié : on a lavé finalement avec une lessive de soude à 10 pour 100, puis à l'acide azotique. Le résidu, très homogène, non magnétique, était formé de petits cristaux de SiFe, ainsi que l'ont établi les analyses suivantes. Trouvé : Si, 33,10 et 33,25; Fe, 66,38 et 66,49.

La moitié du silicium est restée en combinaison avec le cuivre. Le siliciure SiFe est donc le composé le plus riche en métalloïde qui soit capable de se former dans ces conditions.

Cette expérience négative en vue de la préparation de Si^2Fe nous a permis de montrer que la limite de siliciuration du fer était bien 33 pour 100 lorsque ce métal se trouvait en présence d'une autre substance capable également de se combiner au silicium. Afin de détruire cet équilibre, nous avons ajouté au mélange de siliciure de cuivre et de fer une quantité calculée de silicium libre, afin d'obtenir en quelque sorte la combinaison du fer et du silicium au sein du siliciure de cuivre jouant seulement le rôle de dissolvant. Le produit cristallisé séparé du culot fondu par des traitements alternés à l'acide azo-

tique et à la lessive de soude était plus silicié que SiFe, mais la teneur en silicium était encore inférieure à 50 pour 100 et différait d'une expérience à l'autre. La siliciuration paraît limitée dans ce cas par la volatilisation assez rapide du silicium.

Le résidu cristallin que l'on obtient est un mélange du siliciure SiFe et du siliciure Si^2Fe.

On peut séparer ce dernier à peu près pur par un traitement prolongé à l'acide chlorhydrique concentré bouillant, ou encore par l'action de l'acide fluorhydrique très étendu qui dissout très facilement SiFe.

Le composé Si^2Fe a été obtenu, par nous, parfaitement pur et bien cristallisé par l'action du fer sur un grand excès de silicium. Pour cela nous avons chauffé au four électrique 125^g de silicium cristallisé et 25^g de fer jusqu'à fusion complète. Le mélange était placé dans un creuset de charbon muni d'un couvercle, afin d'éviter l'action de la vapeur de calcium. L'expérience était d'ailleurs de très courte durée. Le culot renfermait encore 80 pour 100 de silicium total. Après pulvérisation, la substance a été soumise à l'action prolongée d'une lessive de soude étendue à 100°, afin d'éliminer complètement le silicium libre. Lorsque ce réactif ne réagit plus sensiblement, on lave à l'acide azotique, puis à l'acide chlorhydrique.

On reprend de nouveau par ces différents réactifs jusqu'à ce que le produit ne soit plus attaqué par la lessive de soude à 100°.

On sépare, par l'iodure de méthylène, la petite quantité de siliciure de carbone qui accompagne souvent les cristaux de siliciure de fer. Ces derniers, plus lourds, tombent au fond de ce liquide, tandis que le siliciure de carbone reste à la surface et peut être ainsi facilement éliminé.

Le siliciure de fer se présente en petits cristaux trapus, très brillants, d'un gris foncé. Sa densité à 15° est de 5,40. Il raye difficilement la fluorine, mais non l'apatite. Sa dureté est donc comprise entre 4 et 5.

Très divisé, il s'enflamme déjà à froid dans le fluor. Le chlore le détruit avec incandescence, au-dessous du rouge sombre, avec production de perchlorure de fer et de chlorure de silicium. Au rouge sombre, il brûle avec éclat dans la vapeur de brome. L'iode l'attaque à une température un peu plus élevée sans incandescence visible. Le siliciure de fer Si^2Fe est difficilement oxydable. A 1200° l'oxygène ne donne lieu qu'à une oxydation superficielle.

Le gaz chlorhydrique réagit sur ce corps au rouge sans incandescence. Ce gaz à l'état dissous ne produit pas de réaction; même après 30 minutes d'ébullition, on ne retrouve pas trace de fer dans la solution. L'acide azotique, l'eau régale, l'acide sulfurique sont aussi sans action.

L'acide fluorhydrique du commerce le détruit lentement à froid; si l'on chauffe légèrement, la dissolution devient rapidement complète.

La lessive concentrée de soude n'altère pas sensiblement ce siliciure à froid; mais, à chaud, l'attaque se produit d'une façon régulière.

La potasse fondue le décompose avec violence et projection de matière.

Analyse du siliciure Si^2Fe. — Pour analyser ce composé nous avons utilisé l'action qu'exerce sur lui les lessives alcalines. Comme dans le cas du siliciure SiFe, on concentre la lessive alcaline en présence du siliciure dans un creuset d'argent, en chauffant très doucement. On évite ainsi les pertes produites par la violence de l'action de la potasse fondue, ou même d'une solution de potasse trop concentrée.

			Théorie pour $Si^2 Fe$.
Silicium......	50,82	50,75	50
Fer..........	49,32	49,07	50

L'excès de silicium est attribuable à une petite quantité de ce métalloïde qui peut rester entre les cristaux et être ainsi soustrait à l'action de la soude pendant la purification.

Ce siliciure $Si^2 Fe$ est le composé du fer le plus riche en silicium que nous ayons pu produire.

IV. — Examen de quelques produits métallurgiques siliciés.

1° *Ferrosiliciums*. — En même temps que nous poursuivions notre étude des combinaisons siliciées du fer nous avons eu l'occasion d'examiner quelques échantillons de ferrosiliciums d'origine électrométallurgique ([1]) renfermant des teneurs variées en métalloïde. Nous avons pensé qu'il était intéressant de rechercher sous quelles formes le silicium existait dans ces produits. Les ferrosiliciums préparés aux hauts fourneaux ont été étudiés par MM. Carnot et Goutal ([2]). Dans un premier travail, portant sur des ferrosiliciums peu manganésés, ces savants ont isolé, dans les résidus de l'attaque de ces substances par l'acide chlorhydrique à 7 pour 100, une poudre noire

([1]) Les échantillons de ferrosiliciums que nous avons étudiés provenaient, les uns de l'usine de Bozel (Savoie) et avaient été mis à notre disposition par M. Korda; les autres, de l'usine de Rochefort-sur-Mayenne (Mayenne) et nous avaient été donnés par MM. Chaplet et Raymond. — Nous leur adressons nos vifs remerciments.

([2]) Carnot et Goutal, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 148.

attirable à l'aimant, renfermant, avec un peu de graphite, un siliciure de fer très attaquable par les alcalis et même par l'eau pure, répondant à la formule SiFe. En dehors de ce composé, ils ont rencontré, en outre, d'autres siliciures plus riches en fer, très attaquables par les acides étendus et chauds, dont les formules paraissaient comprises entre Si^2Fe^3 et Si^2Fe^5.

Plus récemment (1), ces mêmes auteurs ont précisé la nature de ces derniers corps et caractérisé, dans les ferrosiliciums pauvres en manganèse, la présence du siliciure $SiFe^2$.

Nous devons ajouter cependant que les composés ainsi isolés diffèrent notablement dans leurs propriétés des corps que nous avons décrits. C'est ainsi que notre siliciure SiFe, assez résistant aux réactifs et non magnétique, se distingue nettement du siliciure SiFe, obtenu par MM. Carnot et Goutal. Ce dernier est en effet attirable à l'aimant et détruit facilement par les lessives alcalines et même par l'eau.

Les procédés donnés par M. Moissan, pour la préparation du siliciure $SiFe^2$, démontrent qu'il existe dans les ferrosiliciums à 10 pour 100, préparés soit au four à vent, soit au four électrique, par l'action du fer sur le silicium ou par la réduction, au moyen du charbon, d'un mélange de silice et d'oxyde de fer. Les recherches de MM. Carnot et Goutal établissent qu'il se rencontre dans les ferrosiliciums des hauts fourneaux. D'autre part, nous avons pu l'isoler de ferrosiliciums industriels, fabriqués au four électrique et d'une teneur comprise entre 10 pour 100 et 20 pour 100. Pour cela, nous avons épuisé ces produits bien pulvérisés par l'acide azotique étendu, puis concentré,

---

(1) CARNOT et GOUTAL, *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1240.

et, pour enlever aussi complètement que possible la partie ferrugineuse soluble, nous avons terminé l'attaque en chauffant avec de l'acide azotique en tube scellé. Le résidu est une poudre cristalline répondant très sensiblement à la formule $SiFe^2$ et ne renfermant jamais plus de 20 pour 100 de silicium. Les produits contenant plus de 15 pour 100 de silicium ne s'attaquent plus que difficilement par l'acide azotique s'ils ne sont pas finement pulvérisés.

L'examen de ferrosiliciums plus riches nous a permis de démontrer, dans ces derniers, la présence du siliciure SiFe.

Ce dernier corps se rencontre quelquefois en véritables feutrages de cristaux dans les géodes que présentent assez souvent les ferrosiliciums industriels. Ces cristaux sont très nets, presque isolés, et ressemblent en tous points à ceux que nous avons décrits plus haut.

Malgré leur belle apparence, et même après des lavages à la solution de soude et à l'acide azotique, ils ne possèdent jamais exactement la composition SiFe. Nous avons trouvé pour les cristaux les plus purs les résultats analytiques suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour Si Fe.
Si.........	27,11	30,83	29,76	33,33
Fe........	73,50	69,04	71,07	66,66

Des produits d'un aspect identique nous ont fourni des chiffres encore plus divergents :

	I.	II.	III.
Si.............	24,20	25,43	22,31
Fe............	75,17	74,00	77,90

L'examen de surfaces polies de ces différents échantillons explique très bien ces différences. Les cristaux sont en effet cimentés par un produit paraissant plus blanc sous le microscope et vraisemblablement formé par un eutectique des deux siliciures $SiFe^2$ et SiFe. Ce mélange est aussi inattaquable que les cristaux par les différents réactifs, et la séparation de ces derniers à l'état de pureté est rendue très difficile par ce fait.

Nous avons pu cependant obtenir le composé SiFe sensiblement pur en épuisant par des traitements alternés aux acides et à la solution de soude à 10 pour 100 un produit industriel renfermant 35 pour 100 de silicium. Le résidu de cette attaque est non magnétique et renferme des cristaux d'aspect tétraédrique assez nets. La densité de cette substance et son analyse nous permettent de l'identifier complètement avec le siliciure SiFe.

Densité à 15° : 6,16. L'analyse a donné les résultats suivants : Si, 33 et 33,28; Fe, 66,08 et 66,19; théorie pour SiFe : Si, 33,33; Fe, 66,66.

M. Jouve [1] a retrouvé, depuis nos premières publications sur ce sujet, ces composés $SiFe^2$ et SiFe dans les ferrosiliciums de l'électrométallurgie. Ce chimiste a émis en outre l'opinion que dans ces mêmes substances le carbone remplace parfois le silicium dans le rapport des poids atomiques de ces éléments. Nous ne pensons pas qu'il en soit ainsi.

Le carbone que l'on trouve en quantités variables, mais toujours assez faibles, dans ces produits est surtout sous la forme graphite. Cependant, on rencontre parfois dans le résidu de leur attaque par le chlore, outre le graphite, une

---

[1] AD. JOUVE, *Sur les siliciures de fer* (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XXV, 1901, p. 290).

petite quantité de carbone amorphe qui se détruit par l'action prolongée de l'acide azotique concentré et qui présente bien l'aspect du carbone provenant de l'action du chlore sur les carbures métalliques. Nous n'avons pas constaté dans nos résultats analytiques les relations numériques indiquées par M. Jouve, mais nous avons remarqué que la présence du carbone amorphe en quantité appréciable coexiste presque toujours avec celle du manganèse. Les ferrosiliciums industriels renferment souvent, outre le fer et le silicium, du calcium, du siliciure de carbone, du soufre et du phosphore, qui peuvent aussi influer sur la teneur en carbone combiné.

Nous ajouterons que, dans les conditions où la réaction du chlore sur les ferrosiliciums se produit, la température est suffisamment élevée pour que le siliciure de carbone soit également détruit et abandonne un squelette de carbone amorphe. Toutes ces raisons nous paraissent rendre très hypothétique le remplacement moléculaire du silicium par le carbone dans les siliciures de fer définis extraits de ces produits complexes. Enfin, les cristaux de $SiFe^2$ et $SiFe$ que nous avons isolés ne donnaient, après traitement au chlore, qu'un résidu toujours inférieur à 0,5 pour 100, formé de siliciure de carbone et d'un peu de graphite.

Nous n'avons pas eu l'occasion d'examiner de ferrosiliciums industriels renfermant une proportion de silicium supérieure à 35 pour 100. L'échantillon correspondant à cette teneur renfermait surtout du siliciure de fer $SiFe$ et un siliciure de calcium. Il s'effritait lentement à l'air par suite de l'altération de ce dernier corps. Traité par l'acide chlorhydrique il donnait, dès le début de l'attaque, de l'hydrogène mélangé d'hydrogène silicié, spontanément inflammable, et du silicon.

L'étude que nous avons faite du siliciure Si^2Fe montre que ce composé ne peut prendre naissance que dans les procédés de fabrication où le fer se trouvera en présence d'un excès de silicium. La présence de matières susceptibles de s'unir avec ce métalloïde empêchera également sa formation. C'est le cas des ferrosiliciums préparés avec un excès de carbure de calcium, ce dernier composé étant susceptible de donner, lorsqu'on le chauffe avec le siliciure Si^2Fe, du siliciure de calcium et du graphite.

Nous avons préparé à l'aide du four électrique de M. Moissan des ferrosiliciums renfermant de 30 à 50 pour 100 de métalloïde combiné; nous avons pu observer que ces produits renfermaient un mélange de SiFe et de Si^2Fe dans lequel on rencontre des cristaux de Si^2Fe que l'on peut isoler par des traitements prolongés et alternés à l'acide chlorhydrique bouillant et à la lessive de soude faible.

En résumé, nous pouvons dire que les ferrosiliciums renfermant moins de 20 pour 100 de silicium ont pour principal constituant le siliciure $SiFe^2$ vraisemblablement cristallisé dans sa propre solution dans le fer.

Les produits renfermant de 20 à 33 pour 100 de silicium contiennent les siliciures $SiFe^2$ et SiFe. Dans les produits à teneur voisine de 30 pour 100 de Si, le siliciure SiFe apparaît nettement cristallisé dans un eutectique de $SiFe^2$ et SiFe.

Si les ferrosiliciums renferment plus de 33 pour 100 de silicium, ils ont alors pour constituants SiFe et Si^2Fe. Enfin, pour des teneurs supérieures à 50 pour 100, le siliciure Si^2Fe pur cristallisé est mélangé à un excès de silicium. Nous espérons pouvoir compléter plus tard ce travail par une étude métallographique.

2° *Fontes siliceuses.* — Les différents auteurs qui se sont occupés de rechercher sous quelle forme existait le silicium dans les fontes et les aciers n'ont pu jusqu'ici émettre une opinion décisive.

M. Osmond (1), continuant les expériences calorimétriques de MM. Troost et Hautefeuille (2) sur des fers siliciés à teneur plus faible en silicium, conclut de ses déterminations que « le silicium peut se combiner au fer avec dégagement de chaleur, mais le composé formé est dissocié par un excès de fer et ne subsiste que lorsque la pression du silicium dans l'alliage est suffisante ».

Dans son travail sur la résistance électrique des aciers, M. Le Chatelier (3) admet, par analogie avec ce qui se passe pour beaucoup d'autres alliages, que, dans les aciers, le silicium n'est pas isolé à l'état de siliciure, mais se trouve « à l'état de mélange homogène, dissolution solide ou mélange isomorphe, comme l'est le carbone de trempe ».

D'autre part, MM. Carnot et Goutal (4) ne purent isoler aucun siliciure défini des fontes siliciées ordinaires. Ils s'expriment ainsi : « Nous sommes portés à croire que le refroidissement produit la décomposition du siliciure SiFe, ou bien que ce siliciure constitue avec l'excès de fer une dissolution solide ou mélange homogène. »

Enfin, M. Stead (5) étudiant, par les procédés micrographiques, l'influence du silicium à des teneurs voisines de

(1) Osmond, *Comptes rendus,* t. CXIII, 1891, p. 474.
(2) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus,* t. LXXXI, p. 264.
(3) Le Chatelier, *Comptes rendus,* t. CXXVI, 1898, p. 1709.
(4) Carnot et Goutal, *Annales des Mines,* t. XVII, 1900.
(5) Stead, *Journal of the Iron Institut,* 1898.

4 pour 100, admet que tout ce métalloïde est à l'état de solution solide dans le fer, qui garde sa forme habituelle très bien développée.

De notre côté, nous n'avons rencontré aucun composé de fer et de silicium dans les résidus des traitements des fontes siliceuses par les réactifs les plus variés. Toutefois, cette étude des fontes siliceuses et celle que nous avons faite des propriétés des siliciures de fer définis nous permettent d'affirmer que le silicium existe dans les fontes à l'état combiné sous la forme de siliciure $SiFe^2$.

Il nous a été facile d'établir que le silicium est entièrement combiné dans ces produits métallurgiques par l'examen méthodique de leurs résidus d'attaque par l'acide azotique ou le chlorure double de cuivre et de potassium.

Nous nous étions assuré préalablement que ces réactifs étaient absolument sans action sur le silicium amorphe, alors même qu'il est très divisé. En chauffant pendant 12 heures un poids déterminé de silicium amorphe très léger, provenant de la lévigation d'un silicium amorphe préparé par le procédé de M. Vigouroux, avec ces solutions nous avons toujours retrouvé intégralement le silicium employé. Or, dans aucun cas les résidus de l'attaque des fontes par ces mêmes liquides ne renfermaient de silicium libre. Il ne peut donc y avoir de doute sur ce point.

Il nous restait à déterminer la nature du composé défini de fer et de silicium pouvant exister dans ces produits.

Dans la série des expériences que nous avons faites sur la préparation des siliciures de fer définis, et notamment dans l'étude des combinaisons qui sont susceptibles de prendre naissance lorsque l'on fait varier les facteurs du

système : cuivre, fer, silicium, nous n'avons jamais obtenu de siliciure de fer renfermant une quantité de silicium inférieure à celle exigée par la formule $SiFe^2$. Les seuls composés que nous avons pu préparer sont les siliciures Si^2Fe, $SiFe$ et $SiFe^2$.

Le siliciure de fer Si^2Fe ne se formant qu'en présence d'un grand excès de silicium ne présente aucun intérêt dans ce cas. Quant au silicium $SiFe$, l'examen de ses propriétés nous a montré qu'il était facilement dissociable et ne saurait exister dans un milieu pauvre en silicium.

Il n'en est plus de même pour le siliciure $SiFe^2$. Ce dernier, ainsi que nous l'avons montré plus haut, ne se dissocie pas lorsqu'on le chauffe dans l'argent. Il se dissout dans ce métal en fusion, mais, après refroidissement et attaque du culot par l'acide azotique, on le retrouve en totalité.

Ce composé doit donc exister dans les fontes, et il est facile d'expliquer pourquoi l'on ne peut le retrouver dans les résidus d'attaque par les réactifs habituels. En effet, le siliciure $SiFe^2$ en cristaux préparé au four électrique est bien inattaquable par l'acide azotique étendu ou concentré, mais, si on le porphyrise, il s'altère très lentement et, après 10 à 12 heures, on constate la présence de fer en solution, et la poussière cristalline, examinée au microscope, a perdu son éclat. Chaque petit fragment est entouré d'une gaine de silice opalescente. Si l'on tient compte de la grande solubilité de ce composé dans le fer, on voit qu'il peut donner avec facilité une solution solide dans laquelle son état d'extrême division le rende attaquable par les différents réactifs : cette propriété étant déjà manifeste pour un produit de synthèse très divisé.

Ajoutons que la température de la formation et l'état allotropique du fer dans cette combinaison peuvent également jouer un rôle.

Nous pouvons donc admettre que les fontes siliceuses renferment tout le silicium à l'état combiné sous la forme du siliciure $SiFe^2$. Ce composé étant très soluble dans un excès de fer donne facilement une masse homogène par refroidissement. Il ne pourra apparaître à l'état isolé dans les produits siliciés que lorsqu'il sera en proportion supérieure à celle que devra renfermer la solution saturée dans le fer vers son point de solidification. Ces résultats sont d'ailleurs en parfait accord avec les expériences de M. Le Chatelier et les examens micrographiques de M. Stead.

ACTION DE L'ACIDE ARSÉNIQUE CRISTALLISÉ SUR LE PINÈNE;

PAR M. P. GENVRESSE.

Nous avons montré (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 910) que le peroxyde d'azote, en agissant sur le pinène, lui cédait un atome d'oxygène, pour donner le pinénol. Nous avons voulu voir si l'acide arsénique ne se comporterait pas, lui aussi, comme un oxydant vis-à-vis de l'essence de térébenthine, pour nous donner soit le même alcool, soit d'autres produits. Nous étions d'autant plus amené à le penser que, comme tout le monde le sait, l'acide arsénique donne, avec un mélange d'aniline et de toluidines, la rosaniline.

Contrairement à nos prévisions, nous avons constaté que l'acide arsénique joue très peu vis-à-vis du pinène le rôle d'oxydant; nous avons obtenu seulement un peu de cymène. Suivant les proportions que nous employions d'essence et d'acide, nous obtenions surtout ou du pinène ayant une odeur différente de celle de l'essence de térébenthine, ou du terpinène; d'autant plus de terpinène que nous prenions davantage d'acide. Il se forme toujours en même temps un peu de terpinéol.

Mode d'opération. — Nous examinerons deux cas : 1° celui où nous voulons surtout transformer l'odeur du pinène; 2° celui où nous visons au rendement en terpinène.

Premier cas. — Lorsqu'on veut modifier l'odeur spéciale de l'essence de térébenthine et la remplacer par une autre odeur plus agréable, on chauffe ensemble pendant 3 heures, au réfrigérant ascendant, 1^{kg} de pinène et 25^{g} d'acide arsénique cristallisé. Nous avons remarqué qu'il était inutile de chauffer plus longtemps. Lorsque l'essence est près d'entrer en ébullition, la température s'élève tout à coup et une vive ébullition se produit. On entraîne ensuite par un courant de vapeur d'eau. En partant de 1^{kg} de pinène, on retrouve 950^{g} de liquide. Nous avons ensuite séché sur le chlorure de calcium et distillé au tube Le Bel-Henninger à cinq boules.

Nous avons ainsi obtenu :

20^{g}	de produit avant	156°
410	»	de 156° à 161°
450	»	de 161° à 170°
30	»	de 170° à 185°
40	de résidu	

Si l'on reprend la portion qui passe de 161° à 170° pour la redistiller de nouveau dans les mêmes conditions, on obtient :

219g de 156° à 161°
180g de 161° à 170°
30g de 170° à 185°
20g de résidu

Une nouvelle distillation de l'essence, qui bout de 156° à 161°, toujours dans les mêmes conditions, donnerait un produit qui passerait dans le même intervalle de température; il n'y aurait qu'un faible résidu, qui existe du reste toujours avec le tube Le Bel-Henninger.

Nous avons d'abord étudié ce produit et nous avons vu que nous nous trouvions en présence du pinène, quoique son odeur eût changé; le corps ne sentait plus, en effet, l'essence de térébenthine, mais avait une odeur un peu citronnée, nullement désagréable.

Nous l'avons soumis à des personnes qui emploient en très grande quantité l'essence de térébenthine; pour elles on était en présence d'un produit nouveau, mais n'ayant point, du moins pour le présent, d'intérêt industriel : 1° parce qu'il revenait un peu plus cher que le produit primitif, et 2° parce qu'on était habitué à l'odeur de ce dernier.

Pour cette transformation, nous avions d'abord purifié nous-même, à la manière habituelle, l'essence et pris ce qui passait au tube Le Bel-Henninger entre 156° et 161°, et nous avons comparé notre produit avec ce dernier. La densité n'avait pas changé; elle était de 0,8587 à 20°,5, et celle de l'essence, 0,86 à la même température; l'indice de réfraction est le même pour les deux produits : 1,467; il n'en est pas de même du pouvoir rotatoire; pour notre

produit, il est de — 25°16′ et pour l'essence de — 40°51′. Nous avons opéré en solution chloroformique et à la même température 18°; nous l'avons dans les deux cas calculé d'après la formule $\alpha_D = \frac{a \times 100}{ldp}$, où a représente la moyenne des rotations, l la longueur du tube en décimètres, d la densité de la dissolution et p le pourcentage de substance.

Pour notre produit :

$$a = 11°53', \quad d = 1{,}035, \quad p = 21{,}9,$$

et pour l'essence :

$$a = 17°27', \quad d = 1{,}31, \quad p = 16{,}3.$$

Il y a donc jusqu'à présent identité entre les deux corps, si l'on en excepte toutefois le pouvoir rotatoire; en continuant la comparaison au point de vue chimique, on trouve une ressemblance parfaite. L'essence de térébenthine traitée par l'acide chlorhydrique donne, comme on le sait, le camphre artificiel fondant à 125°.

Le pinène transformé se conduit de la même manière, dans les mêmes conditions, et donne le même produit avec le même point de fusion.

Nous avons aussi avec lui préparé à la manière ordinaire son nitrosochlorure, qui est le même que celui qu'on obtient avec l'essence de térébenthine, avec le même point de fusion 102°.

On doit donc conclure de ce qui précède que les deux produits sont identiques et que l'odeur spéciale que l'on connaît à l'essence de térébenthine provient d'une impureté qui lui a été enlevée par l'acide arsénique.

Nous avons voulu voir ce qu'était devenu ce réactif; nous rappelons que nous étions parti de 25g; nous en

avons retrouvé 15g; nous avons aussi pu isoler 5g d'anhydride arsénieux.

En opérant avec 12g,5 d'acide arsénique, dans les mêmes conditions, nous ne sommes point arrivé à d'aussi bons résultats; l'odeur de l'essence de térébenthine n'avait pas tout à fait disparu.

Ce qui distillait au-dessus de 161° était un mélange de pinène, de terpinène et d'une petite quantité de cymène et de terpinéol. Nous n'en parlons pas actuellement, parce que nous retrouverons tout à l'heure ces trois derniers corps.

Nous arrivons maintenant au deuxième cas que nous nous sommes proposé d'étudier, c'est-à-dire à celui où nous avions en vue un grand rendement en terpinène.

Deuxième cas. — Voici les proportions d'acide arsénique et de pinène qui nous ont paru les meilleures après un grand nombre d'essais : 250g d'acide arsénique cristallisé dans 1kg de pinène. Il faut encore chauffer; mais, lorsque le pinène arrive près de son point d'ébullition, il faut surveiller l'appareil qui pourrait s'emballer, la réaction étant beaucoup plus énergique que dans le cas précédent. On chauffe toujours au réfrigérant ascendant; au bout d'une demi-heure l'opération est terminée. Il ne nous a pas paru qu'une plus longue ébullition donnât des résultats sensiblement différents. Nous avons entraîné ensuite comme précédemment par la vapeur d'eau, séché sur le chlorure de calcium et distillé au tube Le Bel; une cinquantaine de grammes passent avant 170°; 200g de 170° à 175°; 630g de 175° à 180°, etc. Il reste un résidu de 70g.

Si l'on redistille la portion qui bout entre 170° et 175°, on trouve que la plus grande partie, 120g, passe au-dessus

de 175°; ce qui passe au-dessus de 175° a été redistillé au tube à boules et nous avons ainsi obtenu environ 600g qui bouillaient de 177° à 180° sous la pression de 740mm.

Nous avons étudié successivement ce qui distillait de 170° à 175°, de 177° à 180° et aussi ce qui passait au-dessus de cette dernière température.

Ce qui bout de 170° à 175° contient du terpinène; en effet, il donne la réaction de Beckmann et aussi le nitrosite de terpinène, mais en petite quantité. Si on le traite par une solution concentrée de salicylate de soude, on voit qu'il s'y dissout un carbure ayant les propriétés du cymène. La combustion conduit à la formule $C^{10}H^{14}$.

Combustion :

	g
Matière	0,1305
CO^2	0,4288
H^2O	0,1201

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{14}$.
C	89,7	89,55
H	10,16	10,44

Il bout à 170°, ne fixe pas le brome par addition et ne donne pas la réaction de Beckmann; la production de ce corps, qui est toujours en petite quantité, s'explique très bien en admettant l'oxydation du pinène par l'acide arsénique.

Nous sommes arrivé au même corps en traitant le mélange initial par le permanganate de potasse en solution acide.

Quant à la portion qui passe de 177° à 180°, elle est constituée par du terpinène; il nous est difficile, pour ne pas dire impossible, de dire si ce terpinène est chimiquement pur, mais il bout toujours dans un intervalle de température de 2° à 3°.

Nous en avons d'abord fait la combustion :

Combustion :

Matières	0^g,1524
H^2O	0,1666
CO^2	0,4895

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}$.
C	87,5	88,25
H	12,1	11,75

Ce corps est un liquide mobile, incolore; sa densité à 20° est 0,874; son indice de réfraction 1,487; sa réfraction moléculaire, calculée d'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$, est 44,7, et celle que l'on trouverait en prenant les nombres de M. Brühl, et en admettant deux doubles liaisons dans la molécule, serait égale à 45.

Nous avons vu d'une autre manière que ce corps possédait deux doubles liaisons : en effet, si on le dissout dans le benzène et si on le traite par le brome, on trouve que ce dernier se décolore tant que la solution benzénique n'en a pas absorbé deux molécules; 4^g,17 de brome ont été décolorés au lieu de 4^g,07 qu'exigerait la théorie.

Ce corps est donc un terpène tétravalent, et c'est bien le terpinène : en effet, il donne la réaction de Beckmann et en outre son nitrosite fond à 155°, température qui est

bien celle indiquée pour le point de fusion de celui du terpinène.

Le terpinène est décrit comme n'ayant pas de pouvoir rotatoire; celui que nous avons obtenu est, au contraire, actif et lévogyre. Deux échantillons différents nous ont donné les nombres — 10°47′ et — 10°21′ pour un tube de longueur égale à 2^{dm}.

Le permanganate de potassium, en solution alcaline, attaque le terpinène en donnant de l'acide oxalique et de l'acide formique. En recommençant plusieurs fois l'opération et en variant les quantités de permanganate, nous n'avons jamais obtenu, même à l'état de trace, ni acide toluique, ni acide paraphtalique.

Un de nos élèves, M. Langlois, en traitant le limonène dans les conditions où nous avons traité dans le deuxième cas le pinène, a également obtenu du terpinène.

Ce qui bout au-dessus de 180° contient du terpinéol. Nous l'avons isolé de deux manières : soit par distillation fractionnée dans le vide, soit à l'aide d'une solution de salicylate de sodium; mais, comme viennent de le démontrer MM. Darzens et Armingeat, le salicylate dissout en même temps un peu de terpène, et il a fallu également recourir, pour l'en débarrasser, à la distillation fractionnée.

Ce corps bout à 112°-114° sous une pression de 15^{mm}. Son analyse correspond à la formule $C^{10}H^{18}O$:

Combustion :

Matière	$0^g,1913$
CO^2	0,5459
H^2O	0,1930

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O$.
H............	11,2	11,6
C............	77,82	77,9

Il a nettement l'odeur du terpinéol commercial. Nous n'avons pu le faire cristalliser, parce que nous avions dû, pour l'isoler, effectuer un grand nombre de distillations, étant donné la petite quantité de substance que nous avions; M. Bouchardat a remarqué qu'on ne pouvait dans ces conditions le faire cristalliser.

En partant de 1kg de pinène, on obtient environ 10g de terpinéol; il est lévogyre; en solution chloroformique, $\alpha_D = -3°44'$.

Nous expliquons la formation de ce corps en disant que l'acide arsénique, en présence de l'eau provenant de sa déshydratation et de la faible oxydation du pinène, se conduit en présence de l'essence comme l'acide nitreux, etc.

En résumé, dans l'action de l'acide arsénique sur le pinène, nous avons obtenu un corps ayant une odeur différente de celui qui nous a servi de point de départ, du terpinène et un peu de cymène et du terpinéol.

L'acide arsénique pourrait permettre une préparation industrielle du terpinène.

SUR LA NATURE ET LA CONSTITUTION DU SPECTRE DES AURORES POLAIRES ;

PAR HENRI STASSANO.

L'analyse spectrale des aurores polaires, pratiquée pour la première fois en 1867 par Angström (¹) et l'année suivante par Struve (²), a permis d'aborder scientifiquement le problème de la nature de ces météores lumineux. Avec le perfectionnement des appareils et des méthodes et avec le nombre toujours croissant des observations spectroscopiques, la science physique a fait un pas notable vers la solution de ce problème si ardu.

Examinée avec un spectroscope à main, la lumière des aurores polaires apparaît comme monochromatique et constituée par une raie brillante placée entre D et E, entre le jaune et le vert. En ouvrant davantage la fente du spectroscope, trois autres lignes se présentent, mais très faibles, entre E et F. Par la concentration de la lumière sur la fente du spectroscope, comme Winlock (³) le fit le premier, bien d'autres lignes se montrent et les lueurs aurorales apparaissent déjà telles qu'elles sont, constituées par de nombreuses raies, de différentes intensités, occupant les diverses régions du spectre.

(¹) ANGSTRÖM, *Du spectre de l'aurore boréale* (*Journal de Physique,* vol. III, p. 210).

(²) O. STRUVE, *Beobachtung eines Nordlichspectrum* (*Bull. Acad. imp. des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XIII, 1869, p. 49).

(³) WINLOCK, *American Journal of Science,* t. XLVIII, 1869, p. 123.

Cette constitution peut suffire, à elle seule, à démontrer l'origine électrique des aurores polaires. Car il est désormais acquis que les gaz rendus incandescents par tout autre moyen que la décharge disruptive ou le passage de l'électricité ne donnent point un spectre de raies.

Quels sont les gaz que l'électricité de l'atmosphère terrestre — puisque c'est là, indiscutablement, que ces météores ont lieu — rend lumineux en les traversant? Telle est la question que je chercherai à résoudre dans cet article.

Les physiciens qui se sont occupés de cette question se sont, naturellement, efforcés d'assimiler la lumière des aurores à la lumière de l'air et de ses composants principaux, rendus incandescents dans les tubes de Geissler. Mais ils se sont tous heurtés à la difficulté d'obtenir expérimentalement des raies qui puissent être identifiées avec les raies aurorales, la raison en étant qu'ils opéraient dans des conditions de pression, de température et de volume des masses gazeuses, très différentes de celles qui président au rayonnement des aurores. Depuis longtemps on sait, particulièrement grâce aux recherches de Zöllner (¹) et de Wüllner (²), confirmées dans la suite, que ces différents facteurs influent, pour un même gaz, sur la présence et l'intensité des lignes spectrales. A ces causes de variation il faut ajouter celles provenant de la source électrique employée, puisqu'il n'est pas moins certain que dans les expériences de laboratoire, selon que

---

(¹) ZÖLLNER, *Ueber das Spectrum des Nordlichtes* (*Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft der Wissenschafften zu Leipzig*, 1870, p. 254.

(²) WÜLLNER, *Handbuch der Experimental Physik*, t. IV.

le courant change d'intensité ou que l'on interpose un condensateur quel qu'il soit, le nombre et l'intensité de ces lignes se modifient également. De plus, le spectre varie aussi sensiblement d'un pôle à l'autre dans un même tube à gaz raréfié.

Vogel (1), partant de l'hypothèse, très plausible d'ailleurs, que les décharges électriques qui donnent naissance aux aurores sont très faibles, a cherché à se rapprocher le plus possible de cette condition en produisant l'incandescence de l'air dans les tubes de Geissler. Par ce procédé, il est parvenu, paraît-il, à avoir quelques raies dans l'azote, comparables à des raies aurorales.

Paulsen (2), à son tour, pensant que les aurores sont constituées par le rayonnement cathodique de l'électricité atmosphérique, a essayé d'identifier les lignes spectrales des aurores avec les lignes du spectre du pôle négatif de l'air raréfié.

Les circonstances expérimentales qui ressemblent le plus à celles qui doivent régner dans les très hautes couches de l'atmosphère, siège des lueurs aurorales, sont, indiscutablement, celles qui déterminent les vibrations lumineuses des gaz de l'air atmosphérique non condensés à la température de l'hydrogène liquide, désignés par Liveing et Dewar (3), qui en ont fait connaître récemment les raies spectrales sous le nom de *gaz les plus volatils*

---

(1) H.-C. Vogel, *Untersuchungen das Spectrum des Nordlichtes.* (*Berichte über die Vehr.*, Leipzig, 1871, p. 285. — *Ann. de Pogg.*, 1872, t. CXLVI, n° 8, p. 569.

(2) Adam Paulsen, Congrès international de Physique de 1900. — *Études spectrographiques de l'aurore boréale* (*Bull. de l'Acad. R. des Sciences de Danemark*, 1900, p. 143 (Académie des Sciences de Copenhague, 30 avril 1901).

(3) S.-D. Liveing et Dewar, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, 1901.

de l'air atmosphérique; ces circonstances sont : l'extrême raréfaction et le froid très intense, de — 200°, non loin de la limite théorique de la température absolue. Aussi, laissant de côté, pour le moment, toute hypothèse sur la source électrique de ces météores, je me suis borné à comparer les raies des aurores, dont les longueurs d'onde paraissent le mieux établies, avec les raies de ces derniers gaz.

Il m'a été possible, grâce à cette comparaison, d'établir de nombreuses identifications. Là où manquait la correspondance entre les deux spectres, j'ai trouvé que les lignes aurorales pouvaient être identifiées avec les lignes de l'argon, autre gaz de notre atmosphère que l'électricité rend luminescent aux très basses pressions, lorsque l'oxygène et l'azote ont déjà cessé de l'être. M. Berthelot a déjà envisagé la possibilité que quelques lignes aurorales soient dues à l'argon (1).

---

(1) M. Berthelot, *Comptes rendus : Remarques sur les spectres de l'argon et de l'aurore boréale*, mars 1898.

Assimilation du spectre des aurores polaires au spectre des gaz de l'ai atmosphérique non condensés à la température de l'hydrogène liquid et de l'argon dans les tubes raréfiés (1).

Spectre des aurores.		Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de Watt'
Longueurs d'onde.	Observateurs.	
6333......	Gyllenskiold (2).	6334 Ne.
6306......	»	6304 Ne.
6300......	»	6302 A.
6263......	»	6266 Ne.
6230......	Barker.	6232 Ne.
6122*.....	Gyllenskiold; Schuster (3)	6128.
6038......	» »	6038 A.
5963......	»	5964.
5944......	»	5943-5 A.
5690......	A. Clarke.	5690-1 A.

(1) Les longueurs d'onde notées avec un astérisque sont obtenues au moyen d'un prisme de Hoffmann; celles soulignées sont mesurées sur des épreuves photographiques.

(2) GYLLENSKIOLD, Expédition internationale suédoise au cap Thordsen, Spitzberg.

(3) SCHUSTER, *Philosophical transactions*, t. CLXX, 1879.

Spectre des aurores. Longueurs d'onde.	Spectre des aurores. Observateurs.	Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de Watt's.
5662......	Gyllenskiold.	5662.
5620......	Barker.	5621–28 A.
5600......	Backhous.	5600–91 A.
5572......	Wijkander et Parent.	
5571–0....	Vogel; Deslandres (1).	5572–71 A.
5570......	Backhous; V. Sykora.	
5569......	Lemström.	5561.
5567......	Angström.	
5560......	Gyllenskiold.	5559–93 A.
5550......	Barker.	5557–0 A.
5580–5544.	Mission danoise.	5582–20 A.
5539*.....	Gyllenskiold.	5532.
5534......		
5510*.....	Gyllenskiold.	5503.
5505......		
5449......	Wredde.	
5447......	»	5447.
5446......	»	
5417......	Gyllenskiold.	5417.
5390......	Vogel.	

(1) Deslandres, *Comptes rendus : Observation d'une aurore boréale,* 2e semestre 1898, p. 407.

Spectre des aurores.		Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de W
Longueurs d'onde.	Observateurs.	
5377......	Gyllenskiold.	
5373......	»	5372.
5370......	»	
5363......	Wijkander et Parent.	5360.
5359......	Gyllenskiold.	
5355......	Gyllenskiold; Schuster.	5355.
5353......	Wijkander et Parent.	
5339......	Barker.	
5330......	»	5330 Ne.
5320......	A. Clarke.	
5315......	Wredde.	
5304......	Gyllenskiold.	5304.
5303......	Schuster.	
5298......	Gyllenskiold.	
5289......	Wijkander et Parent.	5298.
5275......	Lemström (1).	
5239......	Wijkander et Parent.	
5237......	Gyllenskiold; Vogel.	5234.
5235......	Vogel; Lemström.	
5233......	Vogel.	
5222......	Gyllenskiold.	5222.
5211......	Gyllenskiold.	5209.
5210......	Wredde; Angström.	

(1) LEMSTRÖM, *L'aurore boréale*. Paris, 1886. Gauthier-Villars.

Spectre des aurores. Longueurs d'onde.	Observateurs.	Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de Watt's.
5206......	Gyllenskiold.	5204 Ne.
5200......	Winlock.	
5189.....	Vogel.	5188 Ne.
5187-1....	Gyllenskiold.	5187-47 A.
5180......	Backhous.	
5170......	Barker.	5177-81 A.
5165......	Backhous.	5165 A.
5154......	Gyllenskiold.	5152.
5145......	»	5145 Ne.
5122......	»	5122.
5120......	Oestingen.	5120-0 A.
5046......	Gyllenskiold.	5047-8 He.
5020......	Barker.	
5015......	Backhous.	5015-7 He.
5013......	Gyllenskiold.	
5010......	Angström.	5010-4 A.
5004......	Vogel.	5000-7 A.
4996......	Wijkander et Parent.	
4991......	Lemström.	
4990......	Barker.	
4960......	Backhous.	
4958......	Lemström.	4958 H.

Spectre des aurores. Longueurs d'onde.	Observateurs.	Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de Watt
4930......	Barker; Oettingen (1).	4922 He.
4925......	Gyllenskiold.	
4870......	Angström.	4879 A.
4862......	Gyllenskiold.	4861-44 A.
4850......	A. Clarke.	4847-5 A.
4846......	Wijkander et Parent.	
4820......	Barker.	4819.
4800......	V. Sikora.	4807-8 A.
4796......	Wredde.	4791.
4756......	Gyllenskiold.	4754-64 A.
4720......	Angström.	4715 Ne.
4713......	Lemström; Gyllenskiold.	
4706......	Gyllenskiold.	4708-66 A.
4705......	Barker; Wredde.	4704 Ne.
4700......	Mission danoise.	4701-2 A.
4694......	Vogel; Schuster.	
4692......	Wijkander et Parent.	
4686......	Lemström.	4687.
4684......	Mission danoise.	

(1) Oettingen, *Das Nordlichtspectrum* (*Ann. de Pogg.*, t. CXLVI, 1872, p. 284).

Spectre des aurores. Longueurs d'onde.	Spectre des aurores. Observateurs.	Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de Watt's.
4663......	»	4664.
4660......	Oettingen.	
4658......	Mission danoise.	4658-04 A.
4645......	»	4647-45 A.
4643......	»	
4642......	»	
4640......	Backhous; Winlock.	4640-21 A.
4639......	Wredde.	4637-35. A.
4637......	»	
4630......	Mission danoise.	4629-5 A.
4626......	»	4628.
4625......	Backhous; Winlock.	
4616......	Gyllenskiold.	4616.
4587......	Mission danoise.	4586-9 A.
4584......	Wredde.	4583.
4550......	Mission danoise.	4547-88 A.
4490......	»	4491-22 A.
4410-4390.	»	4413; 4409; 4398; 4392; 4388-1 He.
4366......	Wijkander et Parent.	4365.
4360-4305.	Mission danoise.	4363; 4358; 4347; 4340-7 II; 4334; 4322; 4315; 4306.

Spectre des aurores. Longueurs d'onde.	Observateurs.	Spectre des gaz de l'ai d'après Liveing et Dewa et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de
4340......	Backhous.	4340-7.
4310......	Backhous; Winlcok; Barker; Vogel; Angström.	4315.
4305......	Backhous.	4306.
4290......	Oettingen.	4290.
4285-4250.	Mission danoise.	4283-054 A.; 4276; 4270; 4261; 4258; 4
4280......	Wijkander et Parent.	
4274......	Lemström.	4276.
4262......	»	4261.
4256......	»	4255-72 A.
4250......	Rowland.	4251.
4240......	Vogel; Oettingen.	4241.
4236......	Vredde.	4234.
4226......	Gyllenskiold.	4220 H.
4220-4202.	Mission danoise.	4228-27 A; 4218; 4206; 4202-106 A.
4170......	»	4169-1 He.
4127......	Gyllenskiold.	4129-89 A; 4128.

Spectre des aurores. Longueurs d'onde.	Spectre des aurores. Observateurs.	Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon d'après l'*Index of spectra*, de Watt's.
4120......	Mission danoise.	4121 He.
4112.....	Lemström.	
4100......	F. Sykora ([1]).	
4088......	Gyllenskiold.	4086.
4070......	Mission danoise.	4072–159 A.
4050–4030.	»	4050–8 A; 4047; 4043; 4037.
4000–3975.	»	4009 He?; 3996; 3985; 3980; 4979–57 A.
3950–3930.	»	3948–5 A. 3933; 3931–8 A.
3918–3983.	»	3914–23 A; 3905; 3900 3900–04 A.
3900......	V. Sykora.	
3860......	Pickering ([2]).	3860.
3803–3780.	Mission danoise.	3803–55 A. 3800; 3798; 3780–8 A.
3750–3733.	»	3751; 3745; 3738; 3735.
3707–3686.	»	3705–2 He; 3703; 3701; 3694; 3686.
3575–3568.	»	3575; 3571; 3569.

([1]) F. Sykora, *Astr. Nachrichten*, n° 3649.
([2]) Pickering, *Astr. Nachr.*, Bd CXLVI, n° 3496.

Spectre des aurores.		Spectre des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar, et pour l'argon
Longueurs d'onde.	Observateurs.	d'après l'*Index of spectra*, de Wat
3530-3523.	»	3535-53; 3522-14 A.
3372-3369.	»	3372; 3370; 3367.
Jusqu'à **316**.	»	suivent 29 raies, jusqu'à 3165 et 31 dont 3 sont attribuées à l'héliu

La différence notable qui doit certainement exister entre la source électrique des aurores et celle qui rend lumineux les gaz étudiés par Liveing et Dewar [1], et l'argon dans les tubes de Geissler ou de Crookes suffit largement à expliquer la discordance existant entre les intensités des nombreuses lignes de ces différents spectres.

D'ailleurs, l'intensité des différentes lignes spectrales doit varier sensiblement pour la même lumière des aurores, si l'on considère que pour certains observateurs la ligne aurorale principale a pour longueur d'onde 5572 ou 5570, pour d'autres elle a 5569 ou 5567, 5560 ou 5550 et enfin, pour d'autres encore, elle se trouverait placée entre 5580 et 5544.

Au contraire, les écarts que l'on remarque entre les longueurs d'onde respectives du spectre des aurores et des gaz de Liveing et Dewar et de l'argon doivent être attribués plutôt aux moyens optiques différents, très imparfaits dans la plupart des cas, employés par les observateurs des aurores, autant qu'à l'insuffisante préparation d'un certain nombre d'entre eux pour des observations qui sont certainement parmi les plus délicates de la Physique. S'agit-il, en effet, de longueurs d'onde mesurées avec les

(1) S.-D. Liveing et Dewar, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, 1901.

meilleurs instruments, par des observateurs tels que Deslandres et Hale, et la concordance devient parfaite. Le Tableau qui suit le prouve à l'évidence, bien qu'il y soit question de raies des protubérances solaires et non des raies aurorales. La constitution commune des atmosphères stellaires et planétaires, ainsi que la similitude de leurs vicissitudes météorologiques, sont admises généralement (¹). La concordance parfaite que le Tableau suivant met en lumière, entre le spectre des protubérances solaires et le spectre des *gaz les plus volatils* de l'air de notre atmosphère, en est un nouvel argument, et des meilleurs. Liveing et Dewar ont déjà signalé la correspondance qui existe entre une faible raie d'environ λ5304 du spectre des gaz résiduaires de l'air et la longueur d'onde λ5303,7 assignée par sir N. Lockyer à la raie verte coronale. Ces savants ont montré aussi que dans le spectre de ces gaz résiduaires de l'air atmosphérique, il y a plusieurs raies qui correspondent avec assez d'approximation aux plus fortes raies des protubérances solaires de la liste de sir N. Lockyer.

Identification du spectre des protubérances solaires au spectre des gaz de l'air atmosphérique, non condensés à la température de l'hydrogène liquide.

Lignes spectrales des protubérances solaires.

Prismes en flint-glass.	Prismes en spath d'Islande.	Observateurs.	Lignes spectrales des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar.
3148-7 coronale	3148-1	Deslandres (²)	3142
3164-5	3163-9	»	3165

(¹) Je développerai cette démonstration en traitant, dans un prochain travail, de l'origine des aurores terrestres, phénomène très analogue à celui des protubérances solaires, ainsi que Tacchini l'a fait remarquer dès 1873.

(²) *Mission au Sénégal* (Paris, Gauthier-Villars).

Lignes spectrales de protubérances solaires.

Prismes en flint-glass.	Prismes en spath. d'Islande.	Observateurs.	Lignes spectrales des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar.
3189-5 coronale	3188-2	Deslandres	3187-8 He
3199-5	3198-8	»	3199
3214-6	3214-5	»	3214
3218-8	3218-4	»	3218
3224-8	3224-6	»	3225
3237-1 coronale	3236-6	»	3233
3244-2	3243-7	»	3244
3255-5	3255-3	»	3254
3312-1	3315-4	»	3315
3321-1	3320-9	»	3324
3337-1	3336-6	»	3335
3345-3	3342-8	»	3345
3352-0	3351-8	»	3354-7 He
3361-7	3361-5	»	3362
3375-4	"	»	3374
3389-1	3388-8	»	3388
3402-1	3401-8	»	3404
3629-0	3628-1	»	3628
3683	"	Hale (1)	3683
3700-3	"	»	3701
3767	"	»	3766
3770-8	"	»	3770 H
3798-1	"	»	3798
3835-54	"	»	3836 H

(1) G. Hale, *The ultra-violet spectrum of the solar prominences* (*Memorie degli Spettroscopisti Italiani*, p. 154, 1891; p. 160, 1892).

Lignes spectrales des protubérances solaires.

Prismes en flint-glass.	Prismes en spath d'Islande.	Observateurs.	Lignes spectrales des gaz de l'air d'après Liveing et Dewar.
3862	"	Hale	3862
3889-2	"	Deslandres	3888-8 He
3933-39	"	»	3933
3968-6	"	»	3964-9 He
3970-9	"	»	3970 He
3970-9	"	»	3980
3987-3	"	»	3985
4006-7	"	»	4009 He?
4026-5	"	»	4026-3 He
4078-1	"	»	4086
4101-2	"	»	4102 H
4220-0	"	»	4220
4231-2	"	»	4232
4340-1	"	»	4340-7 H
4475-8	"	»	4471-6 He
4479-5	"	»	4488
4501	"	»	4500
4861-5	"	»	4861-5 H.

D'après les nombreuses identifications établies par les deux précédents Tableaux, les raies qui prédominent dans la lumière des aurores polaires, aussi bien que dans la lumière des protubérances solaires, sont les raies du néon, de l'hélium, de l'argon et de l'hydrogène, en d'autres termes, des gaz les plus conducteurs de l'électricité. Si l'on se rapporte, en effet, à la distance explosive à laquelle les étincelles électriques d'égal potentiel, approximativement, traversent

les différents gaz et si l'on considère cette distance comme mesure de la conductibilité de ces gaz, on trouve, selon Collie et Ramsay, que l'hélium vient en première ligne, avec le néon et les autres gaz de sa série, sa distance explosive étant de 250^{mm} à 300^{mm}; pour l'argon, cette distance est de $45^{mm},5$. Ensuite vient l'hydrogène, dont la distance explosive est de 39^{mm}, puis l'air, considéré comme mélange d'azote et d'oxygène et, en dernier lieu, l'oxygène, avec une distance explosive de 23^{mm} seulement.

Dans cette gradation descendante de la conductibilité électrique des gaz, à partir de l'hélium jusqu'à l'oxygène, réside, à mon avis, la raison de la prédominance du premier gaz ou d'un autre gaz de sa série et l'absence du dernier, dans les raies des aurores boréales et des protubérances solaires.

La cessation bien établie de la conductibilité de l'oxygène et ensuite de l'azote aux très basses pressions ne peut qu'aider à faire prédominer les radiations de l'hélium, du néon, de l'hydrogène, dans les lumières aurorales qui, soit dans l'atmosphère terrestre, soit dans la chromosphère solaire, se développent dans les couches gazeuses les plus hautes et, partant, les plus raréfiées.

A défaut de la démonstration expérimentale de cette manière d'envisager la constitution du spectre des aurores, je citerai l'observation suivante de MM. Moissan et Deslandres (¹), qui répond si bien à la question qu'on la dirait faite en vue précisément de cette démonstration. Ces savants, en étudiant le spectre lumineux de l'air atmosphérique à des pressions décroissantes, après avoir assisté à la disparition successive des raies de l'oxygène et de l'azote, en dépassant la pression de 1^{mm}, pression du maximum d'éclat des tubes à azote, virent apparaître, en

(¹) Moissan et Deslandres, *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1689.

effet, simultanément à plusieurs raies de l'argon, cinq lignes nouvelles. Ces cinq lignes, inconnues au moment de cette observation, correspondent exactement à cinq du spectre des gaz étudiés par Liveing et Dewar, dont une appartient sûrement à l'hélium et une autre à l'hydrogène.

Lignes de Moissan et Deslandres.	Lignes correspondantes des gaz de Liveing et Dewar.
4151.7	4151
4143.7	4143-9 He
4110.0	4112
4108.0	4102 H
4100.5	4099

D'après les vues modernes, les gaz conduisent l'électricité en divisant leurs atomes en *ions*. D'accord avec ces vues, la plus grande conductibilité électrique particulière aux gaz monoatomiques, tels que l'hélium, le néon, l'argon, s'expliquerait aisément en supposant que leurs molécules, formées d'atomes isolés dont la force vive serait représentée entièrement par la force vive de translation, selon la théorie cinétique des gaz, peuvent, plus facilement que les molécules biatomiques des gaz ordinaires, se subdiviser en parties portant des charges positives et négatives et se mouvant dans des directions opposées.

Je crois pouvoir conclure de ces identifications et de ces concordances, si nombreuses, que le spectre lumineux des aurores boréales, ainsi que le spectre des protubérances solaires, sont constitués par les gaz les plus volatils et à la fois les plus conducteurs de l'électricité.

SUR UNE MÉTHODE OPTIQUE NOUVELLE POUR LA MESURE DES TEMPÉRATURES EN VALEUR ABSOLUE;

Par M. Daniel BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

DESCRIPTION GÉNÉRALE DE LA MÉTHODE.

I. — Introduction.

Le présent Mémoire a pour but de décrire une méthode optique, fondée sur le phénomène des interférences, et permettant d'évaluer en valeur absolue la température d'une masse gazeuse par le simple examen d'un rayon lumineux qui l'a traversée, indépendamment de la nature, de la forme ou des dimensions de l'enveloppe thermométrique.

Bien que cette méthode soit tout à fait générale, qu'elle s'applique aussi bien aux basses températures et aux températures moyennes qu'aux températures élevées, c'est surtout dans l'évaluation de ces dernières qu'elle peut être utile.

Le problème de la Pyrométrie, ou mesure des hautes températures, se heurte à des difficultés expérimentales considérables. Il suffit, pour s'en convaincre, de voir combien sont grandes encore les divergences entre les résultats des meilleurs observateurs pour les cas relativement favorables, où il n'existe pas d'autres erreurs sys-

tématiques que celles inhérentes aux méthodes mêmes de mesure; si l'on examine, par exemple, la plus importante des constantes pyrométriques au voisinage de 1000°, le point de fusion de l'or, qui, en raison de l'inaltérabilité chimique du métal, ne se trouve pas influencé par la nature de l'atmosphère oxydante, réductrice ou indifférente qui l'entoure, on voit que les nombres obtenus au cours des 25 dernières années diffèrent de plus de 40°; à des températures plus élevées, les écarts sont encore plus grands.

Les diverses méthodes pyrométriques peuvent se répartir en deux groupes, suivant qu'elles sont fondées sur les propriétés des gaz ou sur celles des solides et des liquides.

Les thermomètres à solides ou à liquides ne paraissent guère susceptibles actuellement de donner des indications absolues : les solides ou les liquides obéissent, en effet, à des lois beaucoup plus complexes et plus mal connues que les gaz; l'accroissement de température leur fait subir, avant même les points de fusion et d'ébullition, des changements très profonds, tantôt permanents, tantôt affectés de résidus lentement variables avec le temps.

Les gaz, au contraire, suivent des lois relativement simples et bien connues, et, l'élévation de température ayant pour effet de les rapprocher de l'état gazeux parfait, ces lois se vérifient de mieux en mieux quand la température croît. Aussi les thermomètres à gaz sont-ils les seuls, dans l'état présent de la Science, dont les indications se confondent pratiquement avec celles de l'échelle thermodynamique : je veux dire en diffèrent de quantités inférieures aux erreurs des mesures pyrométriques les plus exactes.

Mais l'emploi des thermomètres à gaz est d'une pratique délicate. Comme le réservoir du thermomètre à gaz doit être assez considérable si l'on veut obtenir des résultats précis, il est difficile, quand on le place dans une enceinte chaude, de savoir si tous ses points sont à une température uniforme : il arrive fréquemment, avec les fours à gaz employés dans les laboratoires, que le bas de l'appareil soit chauffé plus fortement que le haut; cet inconvénient a paru assez grave à un observateur soigneux, tel que Barus, pour le décider à employer un four rotatif pour l'égalisation des températures ([1]).

Il est plus difficile encore, quand on compare au thermomètre à air un objet situé en dehors de lui, tel qu'une masse de métal dont on veut déterminer le point de fusion, d'être sûr que cet objet est bien à la même température.

Cette incertitude, déjà à craindre avec les réservoirs de platine employés par les anciens physiciens, tels que Pouillet et Becquerel, comme par les plus récents, tels que Holborn et Day, est particulièrement grave avec les réservoirs de porcelaine qui ont été à peu près seuls usités depuis 30 ans, la mauvaise conductibilité de la porcelaine s'opposant à l'égalisation des températures extérieure et intérieure. L'artifice ingénieux qui consiste à construire un réservoir portant une partie rentrante en forme de doigt de gant, imaginé par E. Becquerel ([2]) et Barus ([3]), paraît insuffisant pour remédier à cet inconvénient. De

---

([1]) CARL BARUS, *On the thermo-electric measurement of high temperatures*, p. 180. *Bull. of the United States geolog. Survey*, n° 54, 1889, 1 vol. de 313 pages.

([2]) *Comptes rendus*, t. LVII, 1863, p. 930.

([3]) *Loc. cit.*, p. 173.

plus, la porcelaine est une matière éminemment sujette à ces variations moléculaires lentes, si bien étudiées par les physiciens contemporains dans le cas du verre. Dans les thermomètres à air neufs, on observe, à la suite de chaque cuisson une dilatation permanente qui, dans les observations de Barus, s'éleva en six échauffements à 1,5 pour 100 du volume total.

Il en résulte que, s'il est déjà malaisé d'avoir des résultats concordants avec un même réservoir, il l'est bien davantage d'en avoir quand on compare deux réservoirs différents.

La fragilité de la porcelaine, qui en amène fréquemla rupture au bout d'un petit nombre d'expériences, particulièrement au point de jonction du réservoir avec la tige capillaire, rend souvent toute comparaison ultérieure impossible.

La connaissance imparfaite de la dilatation de la porcelaine ou du platine aux hautes températures entraîne des incertitudes qui ne sont pas négligeables dans les expériences de précision.

Une autre cause d'erreurs provient de la condensation des gaz sur les parois. Cette cause, qui a rendu illusoire jusqu'à présent la vérification de la loi de Mariotte sous de basses pressions, joue ici un rôle perturbateur analogue.

Le phénomène a été signalé pour les réservoirs de platine autrefois par E. Becquerel et, plus récemment, par Chappuis. Il se complique encore pour la porcelaine qui dissout d'une manière notable les gaz et en particulier la vapeur d'eau. Constituée par une pâte poreuse, elle n'est rendue imperméable que grâce à sa couverte; mais celle-ci ne forme qu'une couche mince dans laquelle se produisent parfois des fissures ou des décollements.

Enfin, quand elle est chauffée au rouge, elle est susceptible de présenter une déformation visqueuse sous l'influence de l'inégalité de la pression extérieure et de la pression intérieure.

Ces inconvénients fort graves proviennent, au fond, d'une même cause : *le thermomètre à gaz, sous sa forme actuelle, ne s'appuie pas seulement sur les propriétés des gaz, mais encore sur celles des solides qui forment son enveloppe.*

Il en résulte que, loin de permettre d'atteindre les plus hautes températures de nos laboratoires, il ne dépasse guère 1200°, point au delà duquel la porcelaine ou le platine se ramollissent ou deviennent très perméables.

II. — Principe d'une méthode nouvelle.

C'est ce qui m'a engagé à étudier une méthode nouvelle fondée uniquement sur les propriétés des gaz et indépendante des propriétés de l'enveloppe thermométrique ou même de l'existence d'une telle enveloppe.

Il m'a paru que la mesure des indices de réfraction pouvait fournir la base d'une telle méthode. Aucune autre constante physique n'est aussi apte à donner une mesure exacte de la densité du milieu. Le retard apporté par un corps à la vitesse de la lumière semble dépendre uniquement de la quantité de matière traversée. Il en résulte que l'expression de Lorentz et Lorenz, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$, dans laquelle n représente l'indice de réfraction d'un corps et d sa densité, conserve presque exactement la même valeur pour des gaz très voisins de l'état gazeux parfait (tels que l'oxygène à 0° sous la pression atmosphérique) et pour ces

mêmes gaz liquéfiés au voisinage de $-200°$, bien que la densité soit devenue environ mille fois plus grande et que la plupart des propriétés physiques (élasticité, viscosité, etc.) aient beaucoup varié. Dans le voisinage du point critique, où toutes les propriétés élastiques des fluides changent si rapidement, cette expression demeure constante (¹).

La constance de l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ entraîne, toutes les fois que n n'est pas éloigné de 1, la constance du rapport $\frac{n-1}{d}$; la différence entre les deux expressions, qui n'est pas très forte dans le cas des liquides, est absolument insensible dans le cas des gaz au voisinage de la pression atmosphérique, qui est le seul dont nous nous occuperons dans cette étude. En fait, l'expérience prouve que la réfraction d'un gaz, c'est-à-dire l'excès $n-1$ de l'indice sur l'unité, varie exactement comme la densité, soit que l'on modifie cette densité par un changement de pression, soit qu'on la modifie par un changement de température.

En ce qui concerne la pression, cette relation a été établie par M. Mascart (²) dans une importante série d'expériences faites entre des limites relativement étendues, (0^{atm} à 8^{atm}) sur les gaz dits *permanents* (hydrogène, air, etc.) aussi bien que sur les gaz facilement liquéfiables (acide carbonique, cyanogène, etc.). Elle a été vérifiée depuis par d'autres observateurs, et notamment par MM. Chappuis et Rivière (³), qui ont étudié l'air et

(¹) B. Galitzine et Wilip, *L'Indice critique* (*Rapports au Congrès de Physique de Paris de* 1900, t. I, p. 668).

(²) *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 679 et 817. — *Ann. de l'Éc. Norm. sup.*, 2ᵉ série, t. VI, 1877, p. 9.

(³) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XIV, 1888, p. 5.

l'acide carbonique jusqu'à 20^{atm} et le cyanogène jusqu'à 4^{atm}.

Pour ce qui regarde la température, les résultats des anciennes mesures sont peu concordants. Les physiciens du début du XIXe siècle, Biot, Arago, admettaient que la réfraction $n-1$ variait, comme le binome, de dilatation à pression constante $1+\alpha t$. M. Mascart conclut qu'il n'en est pas tout à fait ainsi et que, pour retrouver exactement par le calcul la réfraction observée, il convient d'augmenter le coefficient de quantités assez faibles, telles que 0,00015 pour l'air (ce qui donne 0,00382 au lieu de 0,00367), 0,00012 pour l'hydrogène, 0,00035 pour l'acide carbonique. Ces mesures ont été faites par M. Mascart en substituant au grand appareil muni de tubes de 2^m de long, qui avait servi aux expériences sur la compressibilité, un petit appareil de $0^m,25$ de long seulement.

Les écarts ainsi constatés ne paraissent guère dépasser l'incertitude des mesures expérimentales. Dans un travail exécuté vers la même époque, sur la variation de la réfraction avec la température, M. Von Lang (1) trouva des écarts en sens contraire et notablement plus forts : tandis que, d'après M. Mascart, la réfraction diminuerait plus vite que la densité, d'après M. Von Lang elle diminuerait plus lentement.

Sa formule donnerait, entre 0° et 100°, un coefficient de variation égal à 0,00303.

Un peu plus tard, M. Benoît (2) ayant besoin, pour des

(1) *Pogg. Ann.*, t. CLIII, 1874, p. 448.

(2) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. VI, 1888, et *Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, 1889, p. 451.

mesures métrologiques de haute précision, de connaître exactement l'influence de la température sur la réfraction de l'air, fit une série d'observations minutieuses entre 0° et 80°. Il retrouva, à $\frac{1}{3000}$ près, le coefficient de dilatation de l'air α observé par Regnault.

Les expériences que j'ai exécutées et qui sont décrites plus loin étendent cette vérification jusqu'à 184°.

MM. Chappuis et Rivière ont abouti à la même conclusion pour le cyanogène, dont le coefficient de dilatation 0,00388 est notablement différent du coefficient 0,00367 de l'air. Il semble donc bien qu'il s'agisse là d'une relation générale, valable pour tous les gaz, et que, quand la température s'élève, la réfraction varie comme la densité.

En rapprochant ces deux séries d'expériences, on en conclut que, *si la densité d'un gaz est diminuée d'une même fraction de sa valeur, d'une part par élévation de température, d'autre part par diminution de pression, les indices de réfraction prennent la même valeur dans les deux cas*. On remarquera que cette relation ne suppose rien sur la forme de la fonction qui relie l'indice et la densité et qu'on pourrait l'appliquer, même sans connaître cette fonction. Tel est le principe de la méthode nouvelle.

Au moyen d'un appareil interférentiel, on décompose un faisceau lumineux en deux parties que l'on dirige à travers deux tubes parallèles remplis d'un même gaz. On porte l'un des tubes à la température qu'il s'agit de mesurer, sa pression restant égale à la pression atmosphérique. Les franges s'étant déplacées, on les ramène à leur position initiale en raréfiant le gaz dans le second tube; une mesure manométrique fait connaître cette pression dans le tube froid et l'on en déduit sa densité : celle-ci

étant égale à la densité du gaz chaud si les deux tubes sont de même longueur, on calcule la température correspondante.

La description précédente est celle du *thermomètre interférentiel à gaz à pression constante*. On réaliserait un *thermomètre interférentiel à gaz à densité constante* en ramenant les franges, non par diminution de la pression dans le tube froid, mais par augmentation de pression dans le tube chaud. Dans ce cas, le second tube deviendrait inutile et pourrait être supprimé.

Cette seconde forme de thermomètre offrirait les avantages théoriques connus du thermomètre à gaz à volume constant, mais se heurterait aux mêmes obstacles pratiques provenant de l'augmentation de pression à l'intérieur d'une enveloppe close chauffée à haute température.

III. — Réalisation pratique de la méthode.

La réalisation du thermomètre interférentiel présente plusieurs difficultés. Tout d'abord, il serait malaisé d'opérer, comme on le fait dans les mesures d'indices, en lumière homogène et de compter le nombre de franges déplacées; les variations de température ne se laissent pas, en effet, régler à volonté comme les variations de pression, bien que les procédés de chauffage électrique que j'ai employés introduisent dans l'obtention des températures, soit ascendantes, soit descendantes, une facilité inconnue avec le chauffage au gaz uniquement usité jusqu'ici dans cet ordre d'études.

Mais on sait que la cause qui fait substituer la lumière jaune à la lumière blanche dans les études sur la réfraction des solides ou des liquides réside dans la dispersion. Cette

cause d'erreur est absolument négligeable dans les cas où l'on n'opère que sur les gaz et par le procédé différentiel qui sera décrit plus loin. On peut donc employer la lumière blanche : le grand avantage est d'avoir un point de repère fixe dans la frange centrale, ce qui permet de revenir au zéro, sans avoir besoin de compter le nombre de franges qui ont passé devant le réticule de l'appareil.

La principale difficulté optique est de séparer suffisamment les rayons interférents pour leur permettre de traverser des milieux portés à des températures très différentes.

Les instruments classiques, tels que les miroirs de Fresnel, les lentilles de Billet, les bilames de Fizeau, les lames épaisses de Jamin, n'écartent pas les demi-faisceaux interférents de plus de 1^{cm} à 2^{cm}, ce qui est tout à fait insuffisant.

Le seul système permettant au début de mes expériences de séparer fortement les rayons était celui qu'a indiqué M. Michelson et dont il a fait, avec M. Benoît, de si belles applications (¹). On sait que, dans ce système, les demi-faisceaux se trouvent séparés à angle droit. J'ai fait une série d'observations préliminaires avec deux petits miroirs ayant servi à M. Michelson et que M. Benoît avait bien voulu me confier. Mais je me suis heurté à de grandes difficultés expérimentales quand j'ai voulu installer les miroirs à une distance de plusieurs mètres l'un de l'autre comme cela était nécessaire dans mes expériences.

A moins de combiner des méthodes de réglage difficiles

(¹) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XI, 1894.

à installer au moyen de tringles de rappel, les observations se trouvaient nécessiter le concours de deux observateurs dont l'un devait avoir l'œil à la lunette, tandis que l'autre agissait suivant ses indications sur les vis de réglage.

Aussi me suis-je, en définitive, arrêté à un procédé qui, outre sa simplicité relative, offre l'avantage que l'observateur, selon les apparences qu'il aperçoit dans le champ de l'appareil, peut régler les franges lui-même en agissant sur les vis de deux trépieds placés au voisinage immédiat de la lunette.

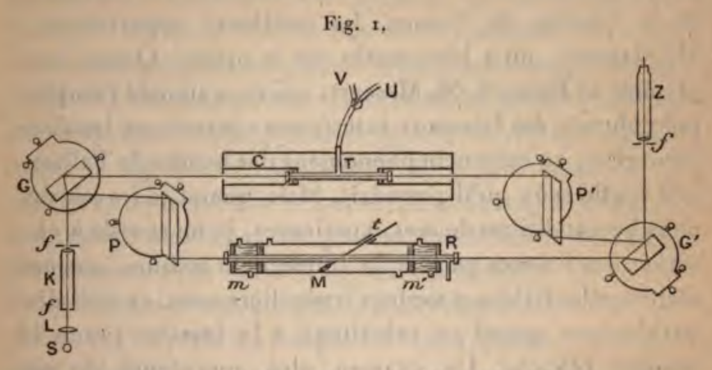
La figure ci-jointe montre le principe de ce système, qui est fondé sur l'emploi simultané de lames épaisses et de prismes de Fresnel avec faces inclinées à 45°.

Une source de lumière blanche S émet un faisceau qui, après avoir été rendu parallèle par un collimateur K, tombe sur une lame épaisse de Jamin G qui le divise en deux demi-faisceaux. L'un des demi-faisceaux continue d'abord sa marche, tandis que l'autre rencontre un prisme P qui le réfléchit totalement à l'entrée et à la sortie et le renvoie parallèlement à sa direction primitive après l'avoir déplacé d'une quantité égale à la longueur de l'arête du prisme. L'écartement des deux rayons était de 92^{mm} dans mes expériences ; sur le trajet du premier demi-faisceau, on place le tube T, où l'air peut être raréfié, et sur le trajet du second le tube R, où l'air peut être chauffé.

Plus loin se trouve un second prisme P′ placé parallèlement au premier, de même dimension que lui et disposé de manière à recevoir le premier demi-faisceau en laissant passer le second. Les deux demi-faisceaux sont ainsi ramenés à la distance exacte qu'ils avaient au sortir de la première lame épaisse. Une seconde lame épaisse G,

parallèle à la première, réunit alors les deux demi-faisceaux, et l'on observe les franges dans une lunette Z, munie d'un réticule et réglée sur l'infini.

Fig. 1.



Ensemble du thermomètre interférentiel.

S Source lumineuse,
L Lentille,
f Fente,
K Collimateur,
G, G' Miroirs de Jamin,
P, P' Prismes de Fresnel posés sur les trépieds,
T Tube fermé par des glaces planes à faces parallèles, en communication par U et V avec la machine pneumatique et le manomètre,
C Cuve à eau,
R Tube fermé par des glaces en libre communication avec l'atmosphère,
M Manchon à circulation de vapeur,
m, *m'* Manchons à circulation d'eau froide,
t Thermomètre,
Z Lunette astronomique à réticule.

Toutes les pièces optiques d'un tel système doivent être taillées avec beaucoup de perfection ; la netteté des franges et, par suite, la précision avec laquelle peut se faire le

pointé de la frange centrale dépendent avant tout de la taille optique. L'emploi des lames de Jamin étant courant pour les recherches optiques, j'ai pu en étudier plusieurs paires appartenant à divers laboratoires de la Sorbonne et du Collège de France. La meilleure appartenait à M. Mascart, qui a bien voulu me la prêter. Quant aux prismes de Fresnel, M. Mascart, qui en a signalé l'emploi pour obtenir des faisceaux interférents écartés en lumière homogène, au moyen du phénomène des bandes de Talbot, m'a confié ceux qu'il possédait. Mais, quand je les essayai dans les conditions de mes expériences, je ne réussis à observer des franges qu'avec la lumière du sodium : encore étaient-elles faibles et tordues irrégulièrement, et elles disparaissaient quand on substituait à la lumière jaune la lumière blanche. Un examen plus approfondi de ces prismes, exécuté chez M. Jobin par la méthode d'autocollimation, révéla des défauts appréciables de planité et de parallélisme entre leurs faces.

Je les fis alors retailler par cet habile constructeur et, depuis ce moment, j'en ai eu complète satisfaction.

Enfin, pour les lames planes à faces parallèles, destinées à fermer les tubes, j'ai examiné chez M. Jobin les interférences fournies avec le plan de verre étalon par un nombreux lot de glaces d'égale épaisseur, optiquement travaillées, et j'en ai choisi huit.

Le réglage du système optique représenté par la figure ne présente pas de difficultés exceptionnelles.

Les lames épaisses et les prismes sont fixés au moyen de cire molle sur des trépieds munis de trois vis calantes verticales que l'on place sur des crapaudines de bronze et d'une vis de rappel horizontale.

On s'assure, avec un niveau à bulle d'air, que les faces des trépieds ainsi que les faces supérieures des prismes et

des lames épaisses sont rigoureusement horizontales et que par suite les faces servant à la transmission et à la réflexion de la lumière sont verticales. On dispose l'ensemble du système conformément au schéma, de façon à obtenir la séparation et la réunion des demi-faisceaux. On règle d'une manière géométrique en s'aidant de fils et, en suivant la marche des rayons sur des écrans, le parallélisme des lames épaisses et des prismes. Quand ce réglage géométrique a été fait avec autant de soin que possible, le réglage optique qui suit et qui se fait en agissant sur les vis des trépieds n'offre pas, en général, beaucoup de difficulté. On commence par enlever les deux prismes et, au moyen d'une flamme de sodium placée sous l'incidence voulue, on obtient et l'on règle les franges des lames épaisses. On remplace la lumière jaune par la lumière blanche. On règle les franges de façon qu'elles soient bien nettes et horizontales.

On met en place les deux prismes; on allume un brûleur saccharimétrique à lumière jaune devant la fente du collimateur et, agissant sur les vis du trépied qui porte le prisme, on trouve les franges après quelques tâtonnements. On substitue à la lumière jaune une lumière blanche; il faut un nouveau tâtonnement pour trouver les franges, et en retouchant les vis du trépied qui porte le prisme et au besoin celles du trépied qui porte la lame épaisse on arrive, avec un peu d'habitude, à les amener à être horizontales et convenablement espacées.

Devant les oculaires et les objectifs des diverses lunettes on place des fentes *f* permettant d'élargir ou de rétrécir les faisceaux, de façon à obtenir les plus belles apparences.

Bien que l'on puisse observer les franges avec des

lumières relativement faibles, comme celle d'une bougie, il y a avantage pour la précision des mesures à avoir une source plus éclairante. J'ai employé le plus souvent une forte lampe à pétrole disposée de manière à éclairer par la tranche la fente du collimateur. Une lentille L en projetait l'image sur celle-ci. Dans d'autres cas, j'ai obtenu un éclairage intense avec une flamme d'acétylène. La forme plate du bec papillon à acétylène, grâce à laquelle en le disposant par la tranche on utilise pour le mieux sa lumière, quand il s'agit de l'éclairage linéaire d'une fente (goniomètres, spectroscopes, collimateurs), permet, à mon avis, son emploi dans les laboratoires dans nombre de cas où l'on était obligé jusqu'ici d'avoir recours à la lumière électrique.

Une condition essentielle pour la bonne réussite d'expériences de ce genre est la stabilité.

J'ai pu opérer dans des conditions exceptionnellement favorables; M. Bouty ayant bien voulu mettre à ma disposition, pour cette longue série de recherches, toutes les ressources de son laboratoire, je le prie ici d'agréer tous mes remercîments. Les appareils ont été placés sur de lourds piliers quadrangulaires situés dans les caves du laboratoire d'enseignement physique, à la nouvelle Sorbonne. Ces piliers sont scellés dans les fondations mêmes de l'édifice; dans ces conditions, j'ai obtenu une immobilité complète des franges, sauf dans les cas où fonctionnait une machine à gaz situé dans une cour peu éloignée.

La position des caves où j'opérais offrait, en outre, plusieurs autres avantages. En premier lieu, on y dispose d'une pression d'eau considérable. En second lieu, la stabilité du sol et l'égalité de température sont très favorables à la précision des mesures cathétométriques.

Le chauffage électrique dont je me suis servi n'introduit pas de gaz chaud dans l'atmosphère et ne donne lieu qu'à un rayonnement des parois du four relativement faible. Or on sait qu'un des inconvénients principaux des fourneaux à charbon ou à gaz est leur rayonnement sur les appareils de mesure.

IV. — Calcul des expériences.

Soient d la densité de l'air à la température absolue T et sous la pression p, d_0 sa densité à T_0 et sous la pression normale p_0 :

$$d = d_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T}. \tag{1}$$

D'autre part, n étant l'indice de réfraction de l'air,

$$n - 1 = kd. \tag{2}$$

Ceci posé, voici comment peut être fait le calcul d'une expérience.

Considérons d'abord deux tubes de même longueur. Soient N_0, D_0, T_0, P_0, l'indice, la densité, la température absolue et la pression de l'air qui les remplissent l'un et l'autre. L'un des tubes est porté à la température T, qu'il s'agit d'évaluer, l'indice y prend la valeur n; on ramène les franges au zéro en diminuant la pression jusqu'à P, dans le second tube, où l'indice a pris la valeur N; on a alors $n = N$, et par suite

$$\frac{T}{T_0} = \frac{P_0}{P}. \tag{3}$$

Le rapport des températures est égal au rapport inverse des pressions indiquées par le manomètre.

Supposons maintenant que les deux tubes n'aient pas la même longueur. Soient toujours N_0, D_0, T_0, P_0, l'indice, la densité, la température absolue et la pression de l'air au début dans les deux tubes; soient n, d, T_0, P ces mêmes quantités dans le tube où l'on fait le vide; N, D, T, P_0 ces quantités dons le tube que l'on chauffe; soient l la longueur du premier tube, L celle du second, on a, au moment où les franges sont ramenées au zéro,

$$\frac{L}{l} = \frac{N_0 - n}{N_0 - N} = \frac{D_0 - d}{D_0 - D},$$

et par suite

$$\frac{L}{l} = \frac{1 - \frac{T_0}{T}}{1 - \frac{P}{P_0}}. \tag{4}$$

Telle est, abstraction faite de tous les termes correctifs, l'expression qui donne la température. La mesure d'une température se ramène essentiellement à celle de deux rapports de longueurs : les longueurs du tube froid et du tube chaud et les hauteurs des colonnes manométriques.

Dans la pratique, l'expression se complique, car il s'y introduit, comme dans le cas du thermomètre à air, une série de termes correctifs, parce que la température n'est jamais uniforme dans toutes les parties de l'appareil, qu'elle varie du début à la fin de l'expérience, même dans les portions non chauffées, et qu'il en est de même de la pression atmosphérique. Voici comment on fera le calcul complet :

Considérons l'état initial où les franges sont au zéro.

Le premier demi-faisceau traverse successivement des colonnes d'air de longueur l_1, l_2, ..., dont les indices n_1, n_2, ... se calculent par les formules (1) et (2), si l'on connaît leurs températures t_1, t_2, ..., et leurs pressions p_1. p_2, ... Soient L_1, L_2, ..., N_1, N_2, ... les quantités correspondantes pour le second demi-faisceau; on a les deux égalités

$$(5)\qquad l_1 + l_2 + \ldots = L_1 + L_2 + \ldots,$$

$$(6)\qquad n_1 l_1 + n_2 l_2 + \ldots = N_1 L_1 + N_2 L_2 + \ldots.$$

Soit maintenant l'état final où les franges déplacées par le chauffage du premier tube ont été ramenées au zéro par la raréfaction de l'air dans le second; on aura de même

$$(7)\qquad n'_1 l_1 + n'_2 l_2 + \ldots = N'_1 L_1 + N'_2 L_2 + \ldots.$$

La comparaison de ces deux expressions donne

$$\begin{aligned}(n_1 - n'_1) l_1 + (n_2 - n'_2) l_2 + \ldots \\ = (N_1 - N'_1) L_1 + (N_2 - N'_2) L_2 + \ldots\end{aligned}$$

ou, par suite,

$$\begin{aligned}(d_1 - d'_1) l_1 + (d_2 - d'_2) l_2 + \ldots \\ = (D_1 - D'_1) L_1 + (D_2 - D'_2) L_2 + \ldots\end{aligned}$$

ou encore

$$(8)\qquad \left\{\begin{aligned}\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p'_1}{T'_1}\right) l_1 + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p'_2}{T'_2}\right) l_2 + \ldots \\ = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P'_1}{T'_1}\right) L_1 + \left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P'_2}{T'_2}\right) L_2 + \ldots,\end{aligned}\right.$$

et l'on tire de cette formule la température du tube chaud, qui est la seule inconnue qui y figure.

En conservant dans la formule (7) les longueurs l_1, l_2, ..., L_1, L_2, ... de la formule (6), on néglige les dilatations linéaires par la température des diverses parties de l'appareil, entre la première et la seconde partie de l'expérience. Mais il faut remarquer que la variation est insignifiante, sauf pour la partie centrale chauffée du tube, qui est la seule dont la température varie notablement. Soit l_2 cette longueur à chaud : c'est cette valeur qui convient évidemment à la formule (7). Mais il est parfaitement permis de l'introduire aussi dans la formule (6). En effet, si, dans la première partie de l'expérience, toutes les parties de l'appareil étaient exactement à la même température, les indices n_1, n_2, ... seraient égaux et, la somme $l_1 + l_2 + \ldots$ étant constante, la manière dont on diviserait cette somme en longueurs partielles l_1, l_2, ... serait indifférente. Or, comme, en fait, les diverses parties de l'appareil sont d'abord à peu près dans les mêmes conditions de température, les indices n_1, n_2, ... sont très voisins, et l'approximation qui précède n'introduit qu'une erreur tout à fait négligeable.

J'ai admis, pour le calcul des températures absolues T, la valeur du coefficient de dilatation de l'air entre 0° et 100° trouvée par Regnault, $\alpha = 0{,}003670$, dont l'inverse est $\frac{1}{\alpha} = 272^\circ{,}48$. On sait d'ailleurs que ce coefficient, qu'il avait déterminé avec un soin particulier, a été retrouvé exactement dans les mesures de haute précision exécutées au Bureau international des Poids et Mesures, tant par M. Chappuis [1] dans ses expériences de dilatation que

---

[1] Comité international des Poids et Mesures, *Procès-verbaux* des séances de 1888, p. 28 et 29.

par M. Benoît dans ses mesures sur la variation de la réfraction de l'air avec la température. Il est d'ailleurs identique, comme l'a constaté M. Chappuis (*loc. cit.*), à celui de l'azote.

Les formules précédentes conduisent à quelques conséquences relativement aux dimensions à donner aux appareils.

Tout d'abord, il est évident que la sensibilité sera proportionnelle à la longueur de la colonne gazeuse chauffée. J'ai employé vers 100° et 180° des colonnes de 30^{cm} à 50^{cm} de longueur, et vers 1000° des colonnes de 10^{cm} à 20^{cm}.

Pour augmenter la précision des lectures manométriques, il est avantageux d'avoir une aussi grande différence que possible entre la pression initiale et la pression finale dans le tube froid; on accroîtrait cette différence en diminuant la longueur du tube froid. Il est vrai qu'on diminuerait en même temps la précision relative obtenue sur la mesure de la longueur de ce tube; mais il n'y a pas grand inconvénient à cela; le tube étant terminé par des faces parallèles optiquement travaillées, ce nombre, qu'il s'agit de connaître une fois pour toutes, est facile à déterminer avec une exactitude très supérieure à celle qu'on peut espérer sur le résultat final.

Toutefois la réduction de la longueur du tube froid a des limites imposées par les températures mêmes que l'on se propose d'atteindre. Supposons, par exemple, que l'on porte le gaz à une température telle que sa densité finale soit la moitié de sa densité initiale : il est clair que, si la longueur du tube froid est la moitié de celle du tube chaud, il faudra y faire le vide parfait pour y ramener les franges, et qu'avec un tube plus court on n'y parviendrait pas. Si, partant de 0°, on veut atteindre 1100°, c'est-à-dire

le voisinage du point de fusion de l'or, il faut que la longueur du tube froid soit au moins les $\frac{4}{5}$ de celle du tube chaud. D'une manière générale on doit avoir

$$\frac{l}{L} > 1 - \frac{T_0}{T}.$$

On est donc amené en pratique, dans les mesures pyrométriques, à attribuer aux deux tubes à peu près la même longueur.

La formule (3) donne, dans ce cas, pour la variation de sensibilité avec la température,

$$\frac{\delta P}{\delta T} = - \frac{P_0 T_0}{T^2}.$$

La différence de pression correspondant à une variation de température de 1° est en raison inverse du carré de la température absolue. Ainsi, vers 1000° elle sera sensiblement vingt fois moindre que vers 12°.

Si l'on se propose d'évaluer un intervalle de température en partant du voisinage de 0°, comme c'est le cas dans la pratique, la sensibilité moyenne sera environ dix fois moindre pour l'intervalle 0°-1100° que pour l'intervalle 0°-273°. On sait d'ailleurs que cette diminution de sensibilité est caractéristique de tous les thermomètres à pression constante.

La variation de pression se mesure, non pas directement, mais par l'intermédiaire d'une observation de franges. Il faut donc examiner avec quelle précision se fait le pointé.

On remarquera qu'il ne s'agit pas d'évaluer un déplacement de franges, mais seulement de ramener dans la même position sur le fil du réticule une même frange, la frange centrale, opération qui se fait avec plus de préci-

sion que la première. On s'aide, pour y arriver, des petites irrégularités accidentelles qu'offrent toujours les franges.

Quand les mesures se faisaient toutes deux à la même température, comme c'était le cas pour les expériences de la seconde série, la concordance des pointés était d'environ $\frac{1}{20}$ de frange.

Elle est moindre dans les mesures, dont l'une se fait à basse température et l'autre à haute température, l'aspect de la frange centrale se modifiant légèrement dans ce cas.

Il reste à indiquer quelle est, quand on raréfie l'air dans le tube froid, la différence de pression $p_0 - p$ qui correspond au déplacement d'une frange. Soient $n_0 - n$ la variation d'indice correspondante, l la longueur de la colonne gazeuse, λ la longueur d'onde de la lumière employée

$$\lambda = (n_0 - n)\,l.$$

Si la température est invariable,

$$\frac{n_0 - 1}{p_0} = \frac{n - 1}{p} = \frac{n_0 - n}{p_0 - p};$$

d'où

$$p_0 - p = (n_0 - n)\,\frac{p_0}{n_0 - 1} = \frac{\lambda}{l}\,\frac{p_0}{n_0 - 1}.$$

Si l'on emploie la lumière blanche, on a sensiblement $\lambda = 0^{cm},000059$. Soit un tube de 22^{cm} de long, rempli d'air à $0°$, dont la réfraction est 0,000292 sous une pression de 76^{cm} de mercure; la formule précédente donne

$$p_0 - p = 0^{cm},7 \text{ de mercure environ.}$$

Le déplacement de 0,05 frange correspond donc à une

variation de pression de $0^{cm},035$, quantité facile à mesurer avec un bon cathétomètre. Comme, d'autre part, la formule donnée plus haut montre qu'une variation de température de 1° correspond vers 0° à une variation de pression de $0^{cm},28$ et vers 1000° à une variation de pression de $0^{cm},013$ (le procédé différentiel à double tube froid, décrit plus loin, étant employé dans ce cas), il en résulte que la sensibilité des mesures, dans les conditions précédentes, serait d'environ $\frac{1}{8}$ de degré vers 0°, et de $2^{\circ},7$ vers 1000°.

Les erreurs accidentelles de pointé sont éliminées en majeure partie par le fait que dans chaque expérience on adopte la moyenne d'une série de déterminations faites en ramenant les franges au zéro alternativement par un accroissement et par une diminution de pression.

La question capitale dans les recherches de ce genre est celle des erreurs systématiques inhérentes aux méthodes mêmes. Sous ce rapport la méthode interférentielle paraît échapper à la plupart des inconvénients offerts par la méthode du thermomètre à air sous sa forme classique.

J'ai admis jusqu'ici que l'on connaissait exactement la longueur de la colonne gazeuse chauffée ; mais, en pratique, cette évaluation est délicate, car on chauffe seulement la partie centrale du tube, et l'on refroidit ses deux extrémités par des courants d'eau qui les ramènent à la température du laboratoire.

Par suite, entre la partie centrale à la température T_1 et les extrémités refroidies à la température T_2 s'étendent deux régions à température variable.

Soit l la longueur d'une de ces zones. Soit n l'indice du milieu. Le chemin optique correspondant est nl. Si n varie, le chemin est $\int n\,dl$.

On aura une première valeur approchée de $\int n\,dl$, en supposant la zone variable partagée en deux zones égales, l'une à la température T_1, l'autre à la température T_2, ce qui revient à poser

$$\int n\,dl = l\left(\frac{n_1+n_2}{2}\right).$$

Si le gaz considéré est l'air à la pression atmosphérique pour lequel, d'après les mesures de M. Benoît, $n-1=0,000292$ à 0° C., c'est-à-dire à 273° absolus, cette expression revient à

$$(1)\qquad \int n\,dl = l\left[1+\frac{0,07972}{2}\left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right)\right].$$

Cette formule n'est applicable que si les températures T_1 et T_2 sont voisines. On obtient une valeur plus approchée en admettant, d'après la théorie de Fourier, qu'entre les plans T_1 et T_2 la chute de température est linéaire

$$(2)\qquad \int n\,dl = l\left[1+0,07972\,\frac{\log\text{nép}\,\dfrac{T_1}{T_2}}{T_1-T_2}\right].$$

Enfin, si l'on tient compte de la variation de conductibilité de l'air avec la température, k étant le coefficient de variation qui est égal, d'après divers observateurs (Graetz, Winkelmann), à $\frac{1}{500}$ environ, la chute de température est parabolique et

$$(3)\ \int n\,dl = l\left[1+0,07972\,\frac{k(T_1-T_2)+\log\text{nép}\,\dfrac{T_1}{T_2}}{T_1\left(1+\dfrac{k}{2}T_1\right)-T_2\left(1+\dfrac{k}{2}T_2\right)}\right].$$

Voici les valeurs que fournissent ces diverses formules pour le facteur entre parenthèses, quand on donne à la température supérieure les valeurs 21°, 100°, 300°, la température inférieure étant toujours égale à 0° C. :

	Formule (1).	Formule (2).	Formule (3).
0° à 21°...	1,0002815	1,0002814	1,0002814
0 à 100...	1,0002528	1,0002477	1,0002473
0 à 300...	1,0002155	1,0001969	1,0001934

Si l'on suppose la région variable remplacée par deux zones uniformes d'égale longueur, l'une à 0°, l'autre à la température supérieure, la formule (3) conduit à attribuer à la partie la plus chaude une fraction de la zone variable égale à 0,50 à 21°, à 0,57 à 100° et à 0,65 à 300°.

Ces formules ne donnent pas des résultats tout à fait rigoureux; car on suppose dans le calcul précédent que la distribution des températures obéit à une loi régulière dans chaque région jusqu'au plan de séparation de cette région avec la suivante. Or il n'est pas douteux qu'au voisinage de ce plan il se produit des perturbations dont il serait malaisé de tenir compte par le calcul.

L'exploration de la zone variable peut se faire au moyen d'un couple thermo-électrique, qui, en raison de la dimension très restreinte de la partie sensible, se prête mieux qu'aucun autre thermomètre à ce genre d'études. Toutefois, pour introduire et faire avancer la pince suivant l'axe du tube, il est nécessaire de laisser celui-ci ouvert à un bout, ce qui y occasionne des courants d'air : on n'est donc pas exactement dans les conditions des expériences où les extrémités sont fermées.

Voici les valeurs que fournissent ces diverses formules pour le facteur entre parenthèses, quand on donne à la température supérieure les valeurs 21°, 100°, 300°, la température inférieure étant toujours égale à 0° C. :

	Formule (1).	Formule (2).	Formule (3).
0° à 21°...	1,0002815	1,0002814	1,0002814
0 à 100...	1,0002528	1,0002477	1,0002473
0 à 300...	1,0002155	1,0001969	1,0001934

Si l'on suppose la région variable remplacée par deux zones uniformes d'égale longueur, l'une à 0°, l'autre à la température supérieure, la formule (3) conduit à attribuer à la partie la plus chaude une fraction de la zone variable égale à 0,50 à 21°, à 0,57 à 100° et à 0,65 à 300°.

Ces formules ne donnent pas des résultats tout à fait rigoureux; car on suppose dans le calcul précédent que la distribution des températures obéit à une loi régulière dans chaque région jusqu'au plan de séparation de cette région avec la suivante. Or il n'est pas douteux qu'au voisinage de ce plan il se produit des perturbations dont il serait malaisé de tenir compte par le calcul.

L'exploration de la zone variable peut se faire au moyen d'un couple thermo-électrique, qui, en raison de la dimension très restreinte de la partie sensible, se prête mieux qu'aucun autre thermomètre à ce genre d'études. Toutefois, pour introduire et faire avancer la pince suivant l'axe du tube, il est nécessaire de laisser celui-ci ouvert à un bout, ce qui y occasionne des courants d'air : on n'est donc pas exactement dans les conditions des expériences où les extrémités sont fermées.

Voici les valeurs que fournissent ces diverses formules pour le facteur entre parenthèses, quand on donne à la température supérieure les valeurs 21°, 100°, 300°, la température inférieure étant toujours égale à 0° C. :

	Formule (1).	Formule (2).	Formule (3).
0° à 21°...	1,0002815	1,0002814	1,0002814
0 à 100...	1,0002528	1,0002477	1,0002473
0 à 300...	1,0002155	1,0001969	1,0001934

Si l'on suppose la région variable remplacée par deux zones uniformes d'égale longueur, l'une à 0°, l'autre à la température supérieure, la formule (3) conduit à attribuer à la partie la plus chaude une fraction de la zone variable égale à 0,50 à 21°, à 0,57 à 100° et à 0,65 à 300°.

Ces formules ne donnent pas des résultats tout à fait rigoureux; car on suppose dans le calcul précédent que la distribution des températures obéit à une loi régulière dans chaque région jusqu'au plan de séparation de cette région avec la suivante. Or il n'est pas douteux qu'au voisinage de ce plan il se produit des perturbations dont il serait malaisé de tenir compte par le calcul.

L'exploration de la zone variable peut se faire au moyen d'un couple thermo-électrique, qui, en raison de la dimension très restreinte de la partie sensible, se prête mieux qu'aucun autre thermomètre à ce genre d'études. Toutefois, pour introduire et faire avancer la pince suivant l'axe du tube, il est nécessaire de laisser celui-ci ouvert à un bout, ce qui y occasionne des courants d'air : on n'est donc pas exactement dans les conditions des expériences où les extrémités sont fermées.

Voici les valeurs que fournissent ces diverses formules pour le facteur entre parenthèses, quand on donne à la température supérieure les valeurs 21°, 100°, 300°, la température inférieure étant toujours égale à 0° C. :

	Formule (1).	Formule (2).	Formule (3).
0° à 21°...	1,0002815	1,0002814	1,0002814
0 à 100...	1,0002528	1,0002477	1,0002473
0 à 300...	1,0002155	1,0001969	1,0001934

Si l'on suppose la région variable remplacée par deux zones uniformes d'égale longueur, l'une à 0°, l'autre à la température supérieure, la formule (3) conduit à attribuer à la partie la plus chaude une fraction de la zone variable égale à 0,50 à 21°, à 0,57 à 100° et à 0,65 à 300°.

Ces formules ne donnent pas des résultats tout à fait rigoureux; car on suppose dans le calcul précédent que la distribution des températures obéit à une loi régulière dans chaque région jusqu'au plan de séparation de cette région avec la suivante. Or il n'est pas douteux qu'au voisinage de ce plan il se produit des perturbations dont il serait malaisé de tenir compte par le calcul.

L'exploration de la zone variable peut se faire au moyen d'un couple thermo-électrique, qui, en raison de la dimension très restreinte de la partie sensible, se prête mieux qu'aucun autre thermomètre à ce genre d'études. Toutefois, pour introduire et faire avancer la pince suivant l'axe du tube, il est nécessaire de laisser celui-ci ouvert à un bout, ce qui y occasionne des courants d'air : on n'est donc pas exactement dans les conditions des expériences où les extrémités sont fermées.

Je me suis arrêté à une méthode rigoureuse et indépendante de toute hypothèse. J'élimine l'influence des régions variables par compensation, en faisant deux expériences successives avec deux tubes ne différant que par la longueur de la région centrale et en prenant la différence des résultats.

Dans les expériences faites jusque vers 200°, où la zone variable est relativement courte et où, d'ailleurs, ses limites se voient facilement quand on se sert d'appareils en verre, il n'est pas nécessaire de répéter chaque fois cette double mesure : il suffit de déterminer une fois pour toutes à une température donnée la constante de l'appareil, c'est-à-dire le partage fictif de la zone variable en deux zones inégales aux températures uniformes de la source supérieure et de la source inférieure.

Deux séries d'expériences ont été exécutées successivement. Une première série, faite jusque vers 200°, a eu pour but de vérifier le principe même de la méthode : les tubes étant chauffés dans des courants de vapeur d'alcool éthylique, d'eau ou d'aniline. Une seconde série a été exécutée au voisinage de 1000°, au moyen d'un four électrique à spirale de platine.

DEUXIÈME PARTIE.

EXPÉRIENCES AU-DESSOUS DE 200° AUX POINTS D'ÉBULLITION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE, DE L'EAU ET DE L'ANILINE.

Les expériences de cette série ont été faites aux températures d'ébullition de l'alcool éthylique, de l'eau et de l'aniline.

J'ai soumis des échantillons d'alcool et d'aniline chimiquement purs, provenant de la maison Chenal, Billault et Billaudot, à des distillations répétées. Les deux dernières distillations de l'alcool ont eu lieu sur la baryte, pour obtenir un produit anhydre.

Les points d'ébullition ont été pris suivant la technique fixée par le Bureau des Poids et Mesures ([1]). Toutes les indications sont ramenées à l'échelle du thermomètre à hydrogène. Le zéro du thermomètre à mercure était vérifié, après chaque mesure; la correction de pression intérieure a été évaluée en plaçant successivement le thermomètre en position horizontale et en position verticale dans l'appareil à déterminer le point 100°; la correction de pression extérieure était négligeable au degré d'approximation cherché ici. Quant à la correction du calibrage, il en a été tenu compte dans le cas de l'alcool par la comparaison du thermomètre employé (thermomètre Chabaud divisé en dixièmes de degré au voisinage de 80°) avec un thermomètre étalon Tonnelot, du Bureau des Poids et Mesures;

([1]) GUILLAUME, *Thermométrie de précision*, 1889.

dans le cas de l'aniline, il n'y avait pas à faire cette correction, le constructeur, M. Baudin, en ayant tenu compte dans la graduation : j'ai seulement pris, à titre de vérification de ce thermomètre, le point d'ébullition de la naphtaline, que j'ai trouvé égal, après la correction nécessaire pour le ramener à l'échelle normale, à 218°,1 (Callendar et Griffiths donnent 217°,94; Crafts, 218°,06).

Point d'ébullition de l'alcool éthylique. — La courbe des tensions de vapeur de Regnault montre qu'une variation de $29^{mm},7$ de mercure fait varier le point d'ébullition normal de 1°. Cette courbe donne pour le point normal 78°,3, mais les indications des deux thermomètres à mercure observés différaient de plus de 0°,1 au voisinage de ce point, et l'on sait d'ailleurs que, Regnault ne vérifiant pas après chaque mesure le zéro de ses thermomètres, la précision de ses nombres n'atteint pas 0°,1 en valeur absolue.

MM. Ramsay et Young ont trouvé plus tard le nombre 78°,24 avec un liquide pur et en suivant la technique thermométrique actuelle.

J'ai trouvé moi-même sur mes échantillons 78°,32 avec le thermomètre à mercure en verre dur, ce qui donne dans l'échelle normale 78°,26 avec une approximation un peu inférieure à 0°,02.

J'admettrai donc, sous une pression barométrique de H^{mm},

$$78°,26 + \frac{H - 760}{29,7}.$$

Point d'ébullition de l'eau. — D'après les expériences de Regnault, recalculées par Broch, on a

$$100°,00 + \frac{H - 760}{27,25}.$$

Point d'ébullition de l'aniline. — Les divers Traités de Chimie indiquent pour ce point des nombres médiocrement concordants et qui s'élèvent jusqu'à 187°. On admet souvent, pour le point normal, 183°,7.

Ce nombre résulte d'une détermination de M. Thorpe [1]. Celui-ci a trouvé 181°,5 sous la pression de 733mm,2 de mercure et a ramené à la pression normale, en admettant avec Dalton que l'on a pour toutes les vapeurs $\frac{H - 760}{26,7}$, ce qui lui a donné 183°,7; mais les expériences de Ramsay et Young donnent, pour la variation de tension de vapeur de l'aniline au voisinage de son point d'ébullition, 19mm,6 par degré, et, si l'on remplace le nombre 26,7 par le nombre exact 19,6, on trouve pour le point normal 184°,0, et dans l'échelle du thermomètre à gaz, 184°,3. M. Brühl a trouvé 182°,55 sous la pression de 738mm,44. On en déduirait 183°,69 pour le point normal dans l'échelle du thermomètre à mercure et 184°,03 dans celle du thermomètre à hydrogène.

Ramsay et Young ont trouvé 184°,1; Callendar et Griffiths, 184°,13. Mes propres mesures sur un échantillon purifié par des distillations fractionnées donnent 184°,23, avec une précision d'environ 0°,05.

Ce nombre est plus élevé de 0°,1 que celui de ces deux derniers, mais on sait que les points d'ébullition qu'ils donnent pour la naphtaline, 217°,94, pour la benzophénone, 305°,8, et pour le mercure, 356°,76, sont inférieurs de 0°,12, de 0°,26 et de 0°,24 à ceux trouvés par Crafts, et que leur nombre relatif au soufre, 444,5, est inférieur de 0°,7 à celui de Chappuis et Harker. La cause de ces divergences, d'ailleurs négligeables pour le but

---

(1) *Journ. chem. Soc.*, t. XXXVII, 1880, p. 221.

que je poursuis ici, paraît donc être d'ordre thermométrique et ne pas tenir à la pureté chimique des produits.

J'admettrai donc, sous la pression H,

$$184^{\circ},23 + \frac{H - 760}{19,6}.$$

L'appareil employé est représenté dans ses traits essentiels sur la figure 1. Le tube froid est un des tubes en verre épais, à extrémités rigoureusement planes et parallèles, construits par M. Jobin pour la saccharimétrie. On colle sur ses deux extrémités des glaces optiquement travaillées. Sa longueur exacte mesurée à 14° par comparaison avec une règle étalon du Bureau des Poids et Mesures était de $22^{cm},012$. Ce tube est muni, à sa partie supérieure, d'une tubulure que l'on utilise d'habitude dans les observations saccharimétriques au passage d'un thermomètre, mais à laquelle, dans les expériences actuelles, j'avais adapté un tube relié par U à un manomètre et par V à un appareil à faire le vide. Celui-ci consistait en une grosse bouteille de mercure placée sur un trépied de $1^{m},30$ de haut et muni d'un tube vertical fermé par un robinet que je pouvais ouvrir ou fermer à la main, tandis que je surveillais les franges dans la lunette. En laissant couler du mercure dans une bouteille en communication avec la première, on pouvait inversement y produire un accroissement de pression.

Je me suis servi, dans quelques expériences, d'un tube en verre à bouts rodés d'une longueur environ moitié moindre, soit $12^{cm},30$ à 14°.

Les extrémités du tube saccharimétrique s'engagent dans deux tubes de verre fixés eux-mêmes dans les parois d'une cuve en zinc C remplie d'eau, dont la longueur totale

est égale à celle de l'ensemble du tube chaud et de ses extrémités refroidies.

La différence de pression entre la première et la seconde partie de l'expérience se mesure au moyen d'un baromètre normal et d'un manomètre à mercure que l'on observe avec un bon cathétomètre Perreaux, vérifié par comparaison préalable avec un mètre étalon.

Le tube chaud R placé sur le second demi-faisceau est dessiné également sur la figure 1. Il communique librement avec l'air par un ajutage latéral. Ses extrémités sont rodées; on y applique des glaces planes de même épaisseur que celles du tube froid. La partie centrale est entourée d'un manchon M chauffé par un courant de vapeur; ses deux extrémités par des manchons *m* et *m'* où circule un courant d'eau froide. Une tubulure inclinée permet de loger un thermomètre *t* dans le manchon central. Un vaste réservoir en zinc, placé dans une pièce voisine de la cave et ayant pris exactement la température de celle-ci, fournissait une grande quantité d'eau à température presque invariable.

Il est essentiel que les axes des deux tubes chaud et froid soient exactement parallèles; or, la disposition optique même des demi-faisceaux permet un ajustement et un contrôle facile et rigoureux.

J'ai utilisé successivement des appareils en métal et en verre ne différant que par les longueurs relatives de la partie centrale et des parties latérales.

Les appareils métalliques en laiton et en cuivre rouge ont été construits par la maison Lequeux-Wiessnegg. J'avais d'abord recouvert de noir de fumée l'intérieur du tube central où passe le rayon lumineux, pour éviter les réflexions intérieures et la diffraction. Mais j'ai reconnu bientôt que cette couche noire est inutile au point de vue

optique et qu'elle offre l'inconvénient de condenser la vapeur d'eau qui se dégage quand on chauffe. Un tel dégagement doit évidemment être évité avec le plus grand soin, la composition de l'air sur les deux demi-faisceaux devant rester la même. On remarquera cependant qu'une faible différence dans la teneur en vapeur d'eau n'aurait pas une influence bien marquée, la réfraction 0,000 26 de la vapeur d'eau étant assez voisine de la réfraction 0,000 29 de l'air.

J'ai employé aussi des appareils en verre construits par M. Chabaud. Le tube central porte une graduation en millimètres. Deux petits tubes en verre de $2^{cm},5$ de long et d'un diamètre intérieur égal au diamètre extérieur du tube central peuvent glisser à frottement sur lui. Ils portent des bouts aplatis sur lesquels on colle les glaces. On passe le tube central à travers des bouchons de caoutchouc travaillés avec soin et sur le diamètre extérieur desquels on fixe le manchon central et les manchons latéraux. On relève avant chaque mesure la position des bouchons sur le tube gradué.

D'autres appareils en verre dans lesquels on utilise le même tube central et les mêmes bouchons ne diffèrent que par la longueur relative du manchon central (50^{cm}, 42^{cm}, 32^{cm}, 20^{cm}) et des manchons latéraux, la longueur totale de l'ensemble restant la même.

On donne aux manchons une légère inclinaison par rapport à l'axe du tube central pour faciliter l'écoulement des vapeurs qui se condensent.

Pendant les expériences, les manchons sont entourés d'enveloppes de feutre contre le refroidissement.

Les vapeurs sont produites dans de gros ballons ou des cornues placés au voisinage et séparés par deux écrans percés de trous pour le passage du tube qui amène le cou-

rant de vapeur. La condensation se fait dans un serpentin.

Voici, à titre d'exemple, les détails de l'expérience faite le 19 janvier 1895 à la température d'ébullition de l'eau.

Les indications des thermomètres dans les diverses parties de l'appareil étant bien stationnaires, on lit la pression barométrique, qui est égale à 753,18, on amène les franges au zéro en agissant sur les vis du trépied. On relève les indications thermométriques suivantes : eau de la cuve C qui entoure le tube en relation avec la machine pneumatique, 14°,64; température du manchon central M, 14°,52; courant d'eau à l'entrée du premier manchon terminal *m*, 14°,40; à la sortie du second manchon terminal *m'*, 14°,42. On vérifie que les franges n'ont pas bougé. L'eau est portée à l'ébullition. Au bout de 5 minutes, on ramène les franges par diminution de pression dans le tube froid. Elles continuent à se déplacer légèrement pendant que l'équilibre de température s'établit dans les diverses parties de l'appareil. Au bout de 10 minutes d'ébullition, leur position est fixe; la distribution des températures dans toutes les zones et particulièrement dans la zone variable est donc stationnaire. On prend alors les températures de l'eau de la cuve, 15°,00; du courant d'eau à l'entrée du manchon terminal *m*, 14°,46; du courant d'eau à la sortie *m'*, 14°,50. On lit la pression barométrique 752^{mm},84. Les franges étant ramenées au zéro alternativement par accroissement et par diminution de pression, on observe les pressions manométriques : 445^{mm},44, 445^{mm},13, 445^{mm},34, 445^{mm},24, 445^{mm},39, 445^{mm},08; soit en moyenne, 445^{mm},27.

On reprend les températures : de l'eau de la cuve, 15°,08; du courant d'eau à l'entrée du premier manchon, 14°,50; du courant d'eau à la sortie, 14°,54.

On fait une dernière lecture du baromètre : $752^{mm},77$.

La longueur de la partie centrale du tube chauffé a été fixée à $396^{mm},1$ par des expériences différentielles préliminaires à $100°$. La longueur des deux parties terminales refroidies par les manchons que traverse le courant d'eau est de $238^{mm},0$. La longueur du tube où l'on fait le vide est $220^{mm},1$. La longueur du reste de la cuve a été ajustée de manière à être égale sensiblement à 414^{mm}.

Ceci posé, on se rappelle que, l'échelle thermométrique employée étant celle du thermomètre à air, on obtient les températures absolues en augmentant les températures centigrades de $272°,48$.

En adoptant pour le calcul les moyennes qui résultent des nombres précédents, la température cherchée T est donnée par la formule

$$220,1\left(\frac{753,18}{287,12}-\frac{445,27}{287,54}\right)+414,0\left(\frac{753,18}{287,12}-\frac{752,80}{287,54}\right)$$
$$=396,1\left(\frac{753,18}{287,00}-\frac{752,80}{T}\right)+238,0\left(\frac{753,18}{286,89}-\frac{752,80}{286,98}\right).$$

D'où

$$T = 372°,11 \qquad \text{et} \qquad t = 99°,63.$$

Ce nombre est assez voisin du nombre théorique. En effet, la pression barométrique étant $752^{mm},80$, la valeur théorique du point d'ébullition, d'après la formule de Regnault, est égale à $99°,74$.

Diverses expériences conduites d'une manière analogue ont donné les nombres suivants :

	Pression.	Température observée.	Température théorique.
	mm	o	o
16 janvier 1895....	740,10	99,20	99,27
19 »	752,80	99,63	99,74
22 »	755,64	99,96	99,84
20 mars 1895	756,50	99,65	99,87
18 »	761,04	100,01	100,04

Les observations faites à la température d'ébullition de l'alcool éthylique ont donné :

	Pression.	Température observée.	Température théorique.
	mm	°	°
24 janvier 1895....	741,50	77,69	77,64
25 »	748,15	77,74	77,86
30 »	762,94	78,47	78,36

Les expériences faites sur l'aniline sont un peu plus délicates. Les appareils métalliques peuvent servir comme précédemment. Mais l'emploi des appareils en verre avec bouchons de liège ou de caoutchouc est plus malaisé, la vapeur bouillante corrodant fortement ces corps. Cependant on observe qu'au bout de deux à trois chauffages, la vapeur d'aniline ayant altéré la surface des bouchons et pénétré à une certaine profondeur, l'attaque ne se poursuit plus, en sorte que l'on réussit alors à obtenir des résultats constants. J'ai trouvé dans trois expériences, les deux premières faites avec l'appareil en métal, la dernière avec l'appareil en verre :

	Pression.	Température observée.	Température théorique.
	mm	°	°
7 avril 1895......	746,48	183,62	183,54
8 »	756,85	183,74	184,07
13 »	760,91	184,50	184,28

Cette première série d'expériences confirme donc bien le principe de la méthode optique nouvelle exposée dans ce Mémoire : elle fait voir en effet que la proportionnalité

entre la réfraction et la densité du gaz se maintient jusque vers 200° avec un degré d'exactitude égal à celui des mesures, et que l'appareil décrit précédemment se prête fort bien à la mesure des températures.

Au cours de ces expériences, j'ai été amené accessoirement à appliquer la méthode optique à un problème intéressant qu'elle résout avec facilité : celui de la mesure des variations rapides de température de l'air. Il est assez malaisé de connaître exactement la température d'un gaz, même quand elle ne s'écarte guère de celle des corps environnants. On peut bien employer à cet effet le thermomètre à mercure, mais comme la masse des solides est beaucoup plus grande que celle des gaz, cet instrument exige un temps relativement long pour se mettre en équilibre de température avec le gaz. La mauvaise conductibilité calorifique du verre dont est formée l'enveloppe thermométrique augmente encore cette lenteur. La température du gaz n'est donc bien connue que si elle reste invariable. Si elle est ascendante ou descendante, les indications du thermomètre à mercure sont toujours en retard sur la température vraie. Ce cas se présente en Météorologie pour les vents chauds et intermittents qui sont fréquents dans certaines régions (fœhn, simoun, mistral, etc.).

On a cherché à atténuer ces inconvénients en employant des thermomètres de petite masse qui prennent plus rapidement la température du milieu. Dans le même ordre d'idées, on a proposé de faire usage de thermomètres à réservoir de platine soudé sur le verre de la tige. Mais, pour faire disparaître les causes d'erreur signalées plus haut, il n'est guère qu'un moyen rigoureux : c'est d'employer le gaz lui-même comme corps thermométrique. J'ai fait ainsi plusieurs séries d'observations, en observant la

vitesse de refroidissement de l'air dans mon appareil, lorsque, celui-ci ayant été chauffé aux points d'ébullition de l'alcool, de l'eau et de l'aniline, on interrompt le courant de vapeur et qu'on laisse le système se refroidir sous la pression atmosphérique. Voici les températures observées de minute en minute dans trois expériences faites en mai et juin 1895 :

	1re série.		2e série.		3e série.	
Temps.	t.	Δt.	t.	Δt.	t.	Δt.
0......	184°,4	7,4	100°,0	6,4	78°,3	4,7
1......	177,0	6,8	93,6	5,5	73,6	3,8
2......	170,2	6,4	88,1	4,6	69,8	3,3
3......	163,8	6,0	83,5	3,5	66,5	2,9
4......	157,8	5,9	80,0	3,0	63,6	2,6
5......	151,9	5,5	77,0	2,8	61,0	2,4
6......	146,4	5,4	74,2	2,6	58,6	2,2
7......	141,0	5,3	71,6	2,5	56,4	2,2
8......	135,7	4,8	69,1	2,3	54,2	2,1
9......	130,9	4,7	66,8	2,3	52,1	1,9
10......	126,2	4,5	64,5	2,2	50,2	1,6
11......	121,7	4,1	62,3	2,0	48,6	1,6
12......	117,6	3,9	60,3	1,9	47,0	1,4
13......	113,7	3,7	58,4	1,8	45,6	1,3
14......	110,0	3,6	56,6	1,6	44,3	1,2
15......	106,4	3,5	55,0	1,6	43,1	1,1
16......	102,9	3,3	53,4	1,6	42,0	1,1
17......	99,6	3,1	51,8	1,5	40,9	1,1
18......	96,4	3,1	50,3	1,5	39,8	1,0
19......	93,3	2,9	48,8	1,5	38,8	0,9
20......	90,4	2,9	47,3	1,3	37,9	0,8
21......	87,5	2,8	46,0	1,2	37,1	0,8
22......	84,7	2,9	44,8	1,2	36,3	0,8
23......	81,8	2,8	43,6	1,2	35,5	0,7
24......	79,0	2,7	42,4	1,2	34,8	0,7
25......	76,3		41,2	1,2	34,1	0,6
26......	»		40,0	1,2	33,5	0,6
27......	»		38,8	1,1	32,9	0,5
28......	»		37,7	1,0	32,4	0,5
29......	»		36,7	0,8	31,9	0,4
30......	»		35,9		31,5	

Il suffit de jeter un coup d'œil sur la succession des vitesses de refroidissement Δt pour saisir l'allure générale du phénomène. Au début, la vapeur qui cesse de passer

est remplacée dans le manchon par une masse correspondante d'air à la température extérieure; aussi le refroidissement est-il très rapide pendant les premiers instants.

Au bout de quelques minutes, cette masse d'air s'étant mise en équilibre avec l'ensemble de l'appareil, il s'établit un régime normal de refroidissement qui ne dépend plus que de l'excès de la température de l'ensemble sur celle du milieu.

Les expériences précédentes n'ont pas été faites en vue d'une étude sur le refroidissement, pour laquelle l'appareil n'était pas disposé, mais simplement dans le but de montrer comment la méthode nouvelle permet de connaître à chaque instant la température d'une masse gazeuse, même quand cette température varie rapidement.

TROISIÈME PARTIE.

EXPÉRIENCES FAITES A HAUTE TEMPÉRATURE AVEC CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE.

I. — Étude préalable des couples thermo-électriques platine-platine iridié.

Il est important, dans toutes les expériences faites à haute température, de pouvoir surveiller à chaque instant la distribution des températures dans les diverses portions de l'appareil; il suffit d'ailleurs d'avoir une évaluation en valeur relative de ces températures. L'instrument le plus sûr et le plus commode est le couple thermo-électrique. Les deux avantages essentiels qu'il présente dans le cas présent

sont la petite dimension de l'ensemble de l'appareil et surtout du point sensible, qui est simplement la jonction des deux fils et la presque instantanéité de ses indications.

Les couples destinés à évaluer les températures dans les tubes à circulation d'eau étaient simplement des couples fer-cuivre. Les couples destinés à être portés au rouge étaient formés de deux fils : l'un de platine, l'autre de platine iridié. Les fils de platine iridié étaient à 10, 15 ou 20 pour 100 selon les cas. Les fils à 10 pour 100 d'iridium sont les plus recommandables. Les fils à 20 pour 100 donnent des forces électromotrices plus grandes de 25 à 30 pour 100 dans le cas des échantillons que j'avais entre les mains, mais sont notablement plus cassants. Les fils de platine iridié, préconisés par Tait et Barus, se trouvent plus facilement dans le commerce et sont d'un prix moins élevé que les fils de platine rhodié généralement employés à la suite des belles études de M. Le Chatelier sur ce sujet : aussi sont-ils à recommander ponr l'usage des laboratoires. On sait que deux couples différents n'ont pas la même sensibilité, à moins d'être choisis dans deux parties d'un même fil.

Dans quelques recherches j'ai fait usage d'un couple platine-or, dont le fonctionnement est régulier, mais qui, par suite du point de fusion relativement bas de l'or, ne peut naturellement pas servir dans un intervalle aussi étendu.

La force électromotrice des couples a été mesurée par la méthode d'opposition.

La difficulté qu'elle présente dans ce cas spécial est, comme on le sait, la très grande inégalité des forces électromotrices antagonistes, qui ne permet pas une comparaison directe.

J'ai adopté le dispositif par double dérivation employé par M. Abraham dans des mesures analogues. Je me suis servi, comme piles étalons, d'un couple Latimer-Clark et de deux couples Gouy appartenant au laboratoire d'enseignement physique de la Sorbonne. J'ai employé également comme étalon secondaire de force électromotrice un couple fer-cuivre soigneusement étudié par M. Abraham et qu'il avait bien voulu me prêter. Sa force électromotrice étant du même ordre de grandeur que celle des couples platine-platine iridié, on peut faire les mesures par opposition directe.

Je me suis servi principalement d'un galvanomètre d'Arsonval auquel j'ai donné une grande sensibilité en y adaptant le mode de suspension préconisé par M. Eric Gerard. La bobine est suspendue entre deux boudins métalliques : le boudin inférieur, qui ne sert qu'à conduire le courant, est en cuivre doux; le boudin supérieur est constitué par un fil d'argent de $0^{mm},15$ de diamètre et de 1^{m} de long, préalablement recuit dans un four tubulaire électrique. Un fil de cocon qui passe dans l'axe du boudin supérieur supporte l'équipage mobile. Ce mode de suspension évite les torsions résiduelles, qui ne disparaissent que très lentement avec les fils droits, après une déviation un peu forte. La grande sensibilité donnée ainsi à l'appareil expose, il est vrai, à des variations accidentelles du zéro; mais comme le retour au zéro se fait instantanément en mettant le galvanomètre en court-circuit, il est facile de vérifier sa position avant et après chaque mesure.

La sensibilité du galvanomètre, dans ces conditions, est telle qu'il est aisé, par la méthode des déviations, d'évaluer, au voisinage de $1000°$, des différences de température de $0°,1$. Quand on veut mesurer les déviations en

valeur absolue, on réduit la sensibilité du galvanomètre en plaçant sur le circuit une résistance de plusieurs milliers d'ohms.

Dans un grand nombre de cas, il importe avant tout d'avoir des indications rapides. On mesure alors les forces électromotrices par la lecture des déviations du galvanomètre.

Pour que ces indications soient proportionnelles, il faut d'abord que la variation de résistance de la partie chauffée des fils soit négligeable par rapport à la résistance totale du circuit : c'est ce qui a lieu si les couples sont chauffés sur une petite longueur, entre 0° et 1000° la variation de résistance n'atteignant pas $0^{\text{ohm}},2$, tandis que la résistance du galvanomètre est voisine de 200 ohms et que celle de la boîte de résistance est voisine de 4000 ohms. Il faut ensuite que la résistance même du galvanomètre ne varie pas sensiblement pendant les mesures. Cette condition est imparfaitement réalisée avec les galvanomètres à fil de cuivre; elle l'est suffisamment avec des fils de maillechort et, mieux encore, avec des fils de constantan ou de manganin.

Pour isoler l'un de l'autre les deux fils du couple, on les enfile d'habitude dans des fragments de terre de pipe. Il est beaucoup moins encombrant de les séparer au moyen d'un fil d'amiante mince (1) que l'on enroule en forme de 8. Chacun des deux fils passe dans une des boucles du 8.

Pour prendre les points d'ébullition des corps jusqu'au point de ramollissement du verre, c'est-à-dire jusque vers 700°, on loge le couple dans un tube en verre mince

(1) *Cf.* Le Chatelier et Boudouard, *Mesures des températures élevées,* 1 vol., 1900, p. 126.



de 3^{mm} de diamètre intérieur, fermé à son extrémité; on passe ce tube par un bouchon suivant l'axe d'un tube à essais de chimie, rempli du corps à volatiliser, et l'on chauffe avec un bec Bunsen. La vérification d'un point d'ébullition ainsi faite ne demande pas plus de 3 à 4 minutes.

L'eau, l'aniline, la naphtaline, la benzophénone et le rétène conviennent très bien. Le mercure exige une certaine attention, à cause de la toxicité de ses vapeurs. Quant au soufre, il convient moins bien, car, pour obtenir de bonnes valeurs, il est indispensable d'observer une série de précautions longues et minutieuses indiquées par MM. Heycock et Neville.

Les points d'ébullition plus élevés, comme ceux du sélénium, du cadmium ou du zinc, se prennent pour le mieux dans les petits fours électriques que j'ai construits et qui seront décrits plus loin (voir *fig.* 3) et qu'on peut d'ailleurs employer aussi de préférence au gaz dans les expériences précises pour les points d'ébullition moins élevés.

Les points de fusion se prennent de deux façons différentes. Pour les métaux communs (étain, plomb, zinc), on fond dans un four convenable une masse suffisante du métal et l'on y plonge le couple protégé par un tube en porcelaine. On observe l'arrêt de l'image lumineuse tant à la fusion qu'à la solidification.

Divers auteurs ont été embarrassés pour trouver de tels tubes protecteurs de petite dimension, et ont eu recours à des artifices compliqués pour protéger le couple contre l'action corrosive des métaux fondants ou bouillants. J'ai fait usage de petits tubes en porcelaine de $0^{m},18$ de long, que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *tubes de Rose*.

Leur diamètre extérieur est de 6^{mm}, leur diamètre

fondent au-dessus des points de fusion de l'argent ou de l'or.

Cette condition est nécessaire pour que le procédé de rupture des fils donne des résultats exacts.

Si l'on emploie le chauffage électrique, il est bon, pour éviter les courants d'air, d'adopter, comme l'a proposé M. Blondlot ([1]) et comme l'a également fait M. Curie ([2]), des fours ouverts par le bas et fermés par le haut.

Ce dispositif est spécialement à recommander pour l'argent dont le point de fusion varie suivant que l'air est plus ou moins agité, ce qui tient à ce que l'argent absorbe l'oxygène en fondant. Le point de fusion est en moyenne de 5° plus bas dans l'air que dans l'azote ou l'anhydride carbonique, soit 957° au lieu de 962°.

Pour la graduation du couple, on peut utiliser les points fixes suivants, pour le choix desquels je renverrai au rapport de M. Barus ([3]), ainsi qu'aux notes que j'y ai ajoutées.

Les points de fusion et d'ébullition supérieurs à 650° (sélénium, cadmium, zinc, or, argent) résultent des mesures contenues dans le présent Mémoire.

Points d'ébullition sous une pression H *voisine de la normale.*

Alcool.........	$78°,26 + \frac{H - 760}{29,7}$	Eau............	$100° + \frac{H -}{27,}$
Aniline........	$184,2 + \frac{H - 760}{19,6}$	Naphtaline.....	$218,0 + \frac{H -}{17,}$
Benzophénone..	$306,0 + \frac{H - 760}{15,8}$	Mercure........	$357,0 + \frac{H -}{13,}$

([1]) Blondlot, *Journal de Physique*, t. VI, p. 109.

([2]) Curie, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. V, 1895, p. 299.

([3]) C. Barus, *Les progrès de la Pyrométrie* (*Rapports au Congrès international de Physique de Paris de* 1900, t. I, p. 148).

oints d'ébullition sous une pression H *voisine de la normale* (suite).

ıfre..........	$445 + \frac{H-760}{12,1}$	Sélénium........	$690 + \frac{H-760}{10}$
dmium.......	$778 + \frac{H-760}{9}$	Zinc............	$918 + \frac{H-760}{8}$

Points de fusion.

ı.	0°	Étain.....	232°	Bismuth...	267°	Cadmium.	321°
mb...	327	Zinc	419	Antimoine..	630	Argent...	962
.....	1064						

J'estime que les nombres inférieurs à 500° sont exacts à moins de 1° près, et ceux compris entre 500° et 1100°, à environ 2° près.

Durant ces longues expériences je n'ai pas constaté la moindre irrégularité dans le fonctionnement des couples platine-platine iridié. Il est vrai qu'ils ont été chauffés dans des fours électriques, et n'ont jamais été exposés aux gaz de la flamme d'un bec Bunsen ou d'un fourneau à gaz.

Or, presque toutes les anomalies constatées dans le fonctionnement des couples formés par le platine et ses alliages proviennent de l'altération chimique que subit ce métal, quand il est porté au rouge au milieu d'une atmosphère réductrice.

Parmi les divers couples dont j'ai fait usage au cours de ces recherches, j'en ai étalonné deux en valeur absolue à plusieurs années de distance; j'ai retrouvé les mêmes nombres à un millième près.

Le couple A était formé de deux fils, l'un de platine, l'autre de platine iridié à 10 pour 100 d'iridium; les fils

avaient $0^{mm},6$ de diamètre et provenaient de la maison Matthey, de Londres.

Le couple B était composé également de deux fils platine-platine iridié à 10 pour 100; les fils avaient $0^{mm},4$ de diamètre et provenaient de la maison Desmoutis, de Paris.

La première colonne du Tableau suivant donne les noms des substances employées; la seconde, le point de fusion ou d'ébullition normal *t* à l'air libre; la troisième et la cinquième, les forces électromotrices correspondantes *e* en microvolts des couples A et B, l'une des soudures étant maintenue à 0°; la quatrième et la sixième colonne, les températures centigrades déduites de ces forces électromotrices par la formule logarithmique, en supposant connues les températures de fusion du zinc, 419°, et de l'or, 1064°.

Points de fusion.

	Couple A.			Couple B.	
	t.	*e*.	*t* calculé.	*e*	*t* calculé.
	°		°		°
Glace	0	0	0	0	0
Cadmium	321	3950	319,4	3615	319,1
Zinc	419	5244	(419)	4846	(419)
Argent	957	12425	957,6	11762	955,6
Or	1064	13870	(1064)	13200	(1064)

Points d'ébullition.

	°		°		°
Eau	100	1154	98,2	1003	97,5
Aniline	184	2189	181,4	1966	181,0
Naphtaline	218	2622	215,6	2371	215,5
Benzophénone	306	3755	304,2	3450	305,4

Points d'ébullition (suite).

	Couple A.			Couple B.	
	t.	e.	t calculé.	e	t calculé.
Soufre.	445°	5586	445°,1	5165	444°,5
Sélénium	690	8834	690,6	8295	690,7
Cadmium	778	10010	778,4	9403	776,1
Zinc	918	11880	917,3	11230	915,6

Si l'on cherche la relation qui existe entre les forces électromotrices e et les températures t, on voit qu'en adoptant pour coordonnées $\log e$ et $\log t$, le phénomène est représenté entre 400° et 1100° par une droite, avec une approximation de $\frac{1}{500}$, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs qui existent tant sur les forces électromotrices que sur les températures admises.

Les formules obtenues au moyen des nombres donnés plus haut pour les points de fusion du zinc et de l'or, et d'après lesquelles sont calculés les nombres des colonnes 4 et 6, sont

$$\log t = 0,95812 \log e - 0,94170 \quad \text{(couple A)},$$
$$\log t = 0,93000 \log e - 0,80519 \quad \text{(couple B)}.$$

Dans son étude sur la graduation du couple platine-palladium par comparaison avec le thermomètre à air, Edmond Becquerel ([1]) avait utilisé une formule de ce genre pour l'évaluation de faibles intervalles de tempéra-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVIII, 1863, p. 91.

ture; pour l'évaluation de grands intervalles, il adopta une formule à trois constantes

$$3 \log t - 2 \log e = 2,6732675 - \frac{77,85}{t},$$

et montra qu'entre 450° et 1160° elle redonne les températures observées par le thermomètre à air avec une approximation supérieure à 1 pour 100. Je crois utile de remarquer que la formule logarithmique à deux constantes

$$\log e = 0,01578 + 1,3965 \log t$$

représente, à peu près avec la même approximation, la graduation du couple platine-palladium de Becquerel au-dessus de 500°, ainsi que cela résulte du Tableau suivant, dont la première ligne contient les températures données par Becquerel; la seconde, celles de la formule ci-dessus.

t (Becquerel)..	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200
t (calculé).....	504°	600°	706°,5	806°,1	895°	995°	1095°,8	119[illegible]

La marche du couple platine-palladium semble donc obéir à une loi aussi régulière que celle des couples platine-platine rhodié ou platine iridié, et les anomalies que certains observateurs postérieurs ont cru y observer tiennent sans doute à une protection insuffisante du palladium contre les gaz réducteurs de la flamme qui altèrent chimiquement le métal.

La plupart des physiciens postérieurs ont appliqué aux couples platine-platine rhodié ou iridié soit la formule parabolique à trois constantes de Tait et Avenarius, soit (Barus) des formules exponentielles plus compliquées; mais M. Silas Holman ([1]) a montré que la formule loga-

([1]) *Philos. Magaz.*, 5e série, t. XLII, 1896, p. 47.

rithmique à deux constantes donne pour tous ces couples des résultats au moins aussi exacts. Il suffit donc de déterminer deux points entre 400° et 1100° pour graduer un couple. Dans toutes les expériences où j'observais l'indication des couples par la méthode de déviation, j'avais soin de vérifier au commencement et à la fin le point de fusion du zinc, 419°, et celui de l'or, 1064°. Avec les petits fours électriques que j'ai construits, l'ensemble de ces deux déterminations ne demande pas plus d'un quart d'heure.

Je considère le point de fusion du zinc comme beaucoup plus sûr que le point d'ébullition du soufre, dont la mesure exige des précautions toutes spéciales. Dans les graduations rapides des couples telles qu'on les fait pour les mesures courantes de chimie, on se contente de prendre les points d'ébullition des corps au-dessous de 500° en les chauffant, avec un bec Bunsen, dans des tubes à essais où l'on plonge le couple protégé par un petit tube en verre mince. Tandis que cette méthode très expéditive donne avec l'eau, l'aniline, la naphtaline ou le benzophénone, des erreurs qui ne dépassent pas 1° ou 2°, elle conduit facilement avec le soufre à des erreurs de 8° à 10°. L'emploi de ce corps dans ces conditions doit être entièrement rejeté.

Voici, par exemple, une série obtenue avec le couple B; les nombres donnés représentent les déviations lues sur l'échelle d'un galvanomètre d'Arsonval, la soudure froide étant à 14° :

Eau bouillante.	Aniline *b.*	Naphtaline *b.*	Benzophénone *b.*	Cadmium fondant.
77	161	197	291,5	306
Zinc *f.*	Soufre *b.*	Cadmium *b.*	Argent *f.*	Or *f.*
414	434	814	1020	1147

Si l'on porte en abscisses log e, en ordonnées log$(t-14)$, tous les points se placent sur une droite, sauf celui du soufre, qui donnerait une température inférieure de 8° à la véritable.

Étant donné que l'eau, la naphtaline et le benzophénone fournissent des points de repère commodes au voisinage de 100°, 200° et 300°, on en aurait un autre au voisinage de 400° en utilisant l'ébullition du rétène, carbure de la série du phénanthrène qui s'obtient, à l'état pur, en fort beaux cristaux.

II. — Description du four électrique à spirale de platine.

Avant d'adopter le chauffage électrique à haute température, j'ai commencé par faire quelques essais au moyen de fours tubulaires à gaz employés d'ordinaire dans les laboratoires, notamment avec les fours du système Mermet, qui sont parmi les plus réguliers, mais j'ai reconnu bien vite que le chauffage au gaz n'avait pas la précision désirée.

Les couples thermo-électriques montraient que la température d'un même point variait d'un moment à l'autre; que, même dans la région centrale, les points voisins n'étaient pas à la même température.

C'est alors que j'ai eu recours au chauffage électrique qui, à mon avis, s'impose absolument pour toutes les mesures métrologiques. Ce mode de chauffage a déjà été employé avec succès par M. Ledeboer dans ses recherches *Sur l'aimantation du fer* (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 129; 1888); par M. Curie, dans ses expériences *Sur les propriétés magnétiques des corps* (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 805; 1892); par M. Charpy, dans ses

Études sur les transformations du fer (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 419; 1894), mais j'ai été le premier à l'employer dans les recherches thermométriques, à montrer l'extrême précision avec laquelle il permet l'obtention et le maintien à hautes températures, et à faire ressortir sa supériorité tant sur les bains de vapeur de sélénium, de cadmium ou de zinc, préconisés jadis par Sainte-Claire Deville, que sur le chauffage au charbon ou au gaz, encore employé en 1892 et 1895 à la *Physikalische Reichsanstalt* dans les recherches thermométriques qui ont précédé immédiatement les miennes.

La méthode interférentielle nécessite l'uniformité de température d'une colonne gazeuse chauffée sur une certaine longueur. Le plus simple serait d'employer, dans ce but, un tube métallique très mince, porté au rouge par le passage d'un courant électrique.

Mais s'il est nécessaire, comme dans le cas présent, que la composition de l'air chauffé ne soit pas altérée, le seul métal possible serait le platine et les frais d'un tel appareil seraient considérables.

J'ai eu recours au chauffage de tubes réfractaires au moyen de spirales de platine ou de nickel parcourues par un courant électrique.

En quelle matière convient-il de faire les tubes? La terre réfractaire et la porcelaine conviennent également.

La terre réfractaire se moule plus facilement. Il est possible d'y ménager des rainures dans lesquelles on loge les fils de platine de manière que les spirales soient maintenues à une distance invariables, quelles que soient les variations de longueur des fils sous l'influence de la dilatation. M. Adnet m'a construit ainsi, en 1895, un grand tube en terre de $0^{m},85$ de long et de 28^{mm} de dia-

mètre intérieur, dans la face extérieure duquel étaient creusées des rainures formant un système de quatre hélices indépendantes, l'écartement de deux spires d'une même hélice étant de 14^{mm}. L'inconvénient de la terre réfractaire est d'être perméable aux gaz et notamment à la vapeur d'eau; s'il reste un peu d'humidité dans les enveloppes calorifuges qui entourent le tube central, on est obligé, quand l'appareil est au rouge, d'y faire circuler pendant un certain temps un courant d'air destiné à entraîner la vapeur d'eau. D'ailleurs, dans mes expériences, un tube mobile refroidi par un courant d'eau s'enfonçait, de quantités variables, à l'intérieur du tube de porcelaine porté au rouge; ce système formait condenseur et les traces accidentelles d'humidité venaient s'y déposer.

Des tubes en magnésie ou en carton d'amiante offriraient des avantages et des inconvénients analogues.

Les tubes en porcelaine du diamètre intérieur voulu et de 1^{m} de long se trouvent aujourd'hui dans le commerce : ils sont généralement vernissés extérieurement et intérieurement. Avec le vernissage extérieur, la couverte s'allie à haute température aux fils qu'on enroule à sa surface pour donner des silicates de nickel ou de platine, plus facilement fusibles que les métaux. Il est bon de recouvrir le tube de porcelaine de papier d'amiante pour empêcher le contact direct du fil et de la couverte. J'ai employé un tube de ce genre de $0^{m},85$ de longueur sur 27^{mm} de diamètre intérieur.

Dans les cas où l'on ne redoute pas l'oxydation, ou bien où l'on opère avec des gaz inactifs, on peut employer des tubes de fer ou d'autres métaux recouverts de papier d'amiante ou de feuilles de mica; et c'est sur ces substances qu'on enroule les fils. Mais si elles viennent à se

désagréger et si les fils touchent le tube métallique, l'appareil est mis hors de service.

Le meilleur métal pour les fils est évidemment le platine à cause de son inoxydabilité et de son haut point de fusion. Les fils dont je me suis servi avaient $0^{mm},6$ de diamètre. Ils permettent de chauffer sans difficulté le four jusque vers 1400° ou 1500°. Au-dessus, le platine se volatilise en quantité notable.

Les fils de nickel pur permettent pratiquement d'atteindre 1200°. On fond aisément l'or (1064°) dans des fours à spirale de nickel. Dans les conditions des expériences, c'est-à-dire recouverts de fils d'amiante ou de carton d'amiante qui les préservent de l'oxydation, les fils de nickel pur ne s'oxydent pas sensiblement. Il n'en est pas de même des alliages, tels que le ferronickel, qui seraient avantageux à cause de leur grande résistance électrique; dans de nombreux essais, j'ai toujours trouvé qu'au bout de quatre à cinq chauffes à 1100° ils se rompaient par suite de l'oxydation.

Dans le cas des fils de nickel, où la question de prix n'intervient pas, on peut employer des diamètres supérieurs à $0^{mm},6$; toutefois, à partir de 1^{mm}, les fils sont peu flexibles.

La longueur à donner aux fils dépend des sources d'électricité dont on dispose (secteurs électriques à 55 volts ou 110 volts, ou accumulateurs). Les accumulateurs conviennent seuls pour le chauffage de précision; si le fil est trop long pour la différence de potentiel dont on dispose, on ne réussit pas à atteindre les températures élevées. Dans ce cas, on divise le fil en deux ou même quatre hélices qui sont rattachées aux bornes d'entrée et de sortie.

Le plus grand de mes appareils avait quatre hélices en

fil de platine dont les résistances, mesurées à 15°, étaient $3^{ohms},88$; $3^{ohms},85$; $3^{ohms},85$ et $3^{ohms},89$. Dans beaucoup d'expériences, je n'utilisais que deux des hélices sur les quatre.

Quand on n'emploie pas de tubes à rainures, les fils de nickel ou de platine doivent être soigneusement enroulés au moyen du tour. Pour les fixer en place, on les recouvre de pâtes céramiques telles que la pâte à porcelaine usuelle (kaolin, 6 parties; quartz, 2 parties; feldspath, 1 partie) ou divers mélanges analogues, tels que la pâte vendue en Angleterre sous le nom de *purimachos* pour réparer les cazettes; ou bien encore les aluminates de chaux ou de magnésie récemment préconisés par M. Guntz.

On fait cuire ces enduits par le passage du courant électrique; ils deviennent adhérents au tube et empêchent les fils de se déranger.

Il m'est arrivé aussi d'employer des fils métalliques simplement serrés sur le tube central avec des cordons d'amiante et de constater, en les démontant, que la distance des spires n'avait pas bougé.

Comme couche protectrice contre le refroidissement, on entoure le tube central, en premier lieu, de cordon d'amiante desséché et fortement serré, et ensuite de corde d'amiante plus épaisse, ou encore de carton d'amiante. C'est surtout l'air immobilisé dans les filtres qui s'oppose au refroidissement. Aussi peut-on employer des manchons concentriques en terre réfractaire ou en carton d'amiante fermés à leurs deux extrémités par des bouchons d'argile et séparés par un manchon d'air immobilisé.

On peut encore remplir l'intervalle de magnésie calcinée. Le tout est enfermé dans un cylindre en laiton : dans l'appareil dont je me suis servi d'abord, le diamètre

de ce cylindre était de 8^{cm}; dans le dernier appareil il était de 12^{cm}. Quand on augmente l'épaisseur de la couche protectrice contre le refroidissement, il faut un temps plus long pour porter l'appareil à une température donnée; mais, une fois cette température atteinte, on dépense moins d'électricité pour la conserver et il est plus aisé de la maintenir rigoureusement constante, l'enveloppe formant volant de chaleur. L'établissement d'un régime rigoureusement permanent a la plus grande importance pour l'exactitude des mesures : quand on porte le four au voisinage de 1000°, ce n'est qu'au bout de 2 heures qu'il est bien assuré et que l'on peut procéder aux mesures optiques. Pour élever le four à la température voulue, on peut se servir du courant des secteurs industriels : mais, à partir du moment où l'on se prépare à faire les mesures, il est nécessaire d'avoir un courant invariable et, par suite, de se servir d'accumulateurs. La résistance des fils de platine ou de nickel augmente beaucoup avec la température, en sorte que l'intensité des courants que l'on emploie pour élever le four de la température ambiante au rouge est plus forte que celle des courants nécessaires pour le maintenir à cette température.

Il est préférable, avec ce mode de chauffage comme avec tous les autres, de chauffer d'abord assez lentement. On place donc sur le circuit une résistance variable que l'on diminue progressivement. Quand le système était arrivé au voisinage de 1000°, pour l'y maintenir il suffisait d'un courant de 100 volts et de 5 ampères, soit une énergie électrique de 500 watts. Pour explorer le champ calorifique, je me servais d'habitude de 4 couples platine-platine iridié. Trois de ces couples étaient laissés à demeure, l'un vers le milieu du tube chaud, les deux suivants vers les deux extrémités de la région centrale, le quatrième

était déplacé suivant l'axe du tube, de manière à explorer rapidement le champ à un moment donné. Quand le régime permanent est bien établi, il n'est pas difficile de maintenir constante, à 0°, 2 près, pendant plusieurs heures, la température d'un point en agissant au besoin sur un rhéostat, tandis que l'on surveille la déviation donnée par le couple avec le galvanomètre d'Arsonval disposé de manière à avoir sa sensibilité maxima.

Le simple examen de l'aspect des franges dans la lunette suffit à faire ressortir l'avantage du chauffage électrique. Ce chauffage étant symétrique par rapport à l'axe (si l'on néglige la variation insignifiante de densité due à la pesanteur), tous les points situés dans un même plan perpendiculaire à cet axe sont à la même température et les franges sont rigoureusement horizontales. C'est ce qui n'a jamais lieu, d'après mes observations, avec les fours à gaz; l'asymétrie inhérente à ce mode de chauffage ne peut être éliminée que par le dispositif compliqué et délicat du four tournant employé par M. Barus.

Ce four ne dégage pas de gaz; il ne produit pas de rayonnement intense, il ne nécessite donc pas une installation spéciale sous une hotte : il peut être placé dans n'importe quelle pièce d'un laboratoire de physique, au voisinage même d'instruments délicats, tels que des galvanomètres ou des cathétomètres. Or on sait que, dans beaucoup des expériences de mes devanciers, la cause d'erreur qui limitait le plus la précision des mesures était l'échauffement de la colonne mercurielle du manomètre par le rayonnement du four, qui ne pouvait jamais en être très éloigné, si l'on ne voulait pas augmenter outre mesure la longueur des tubes qui établissent la communication du thermomètre au manomètre et, par suite, celle de l'espace nuisible. On remarquera d'ailleurs que, dans la mé-

thode interférentielle, l'espace nuisible n'intervenant pas, on est libre de donner aux tubes de plomb une longueur quelconque et, par suite, de mettre le manomètre à l'abri de tout rayonnement.

C'est en grande partie aux avantages résultant du chauffage électrique que j'attribue la concordance des nombres que j'ai pu atteindre dans ces expériences délicates.

Ce four permet d'obtenir n'importe quelle température donnée; de la retrouver sans tâtonnements; de la maintenir constante presque indéfiniment; de l'augmenter ou de la diminuer à volonté, même de faibles fractions de sa valeur. Sous tous ces rapports, il est préférable à l'emploi de bains de vapeur à température constante utilisés antérieurement.

Il permet aussi de faire varier la vitesse de refroidissement en modifiant l'épaisseur de l'enveloppe calorifuge ou en intercalant sur le courant électrique une résistance variable. En un mot, il introduit dans l'obtention des températures toute la précision des mesures électriques.

J'ai construit un assez grand nombre de fours de petit modèle, d'après les mêmes principes (fours à tubes, fours fermés par le haut, fours destinés au chauffage des creusets, etc.).

Au moyen des dispositifs qui précèdent, on obtient une température uniforme sur une longueur suffisamment grande de la colonne gazeuse. Il reste à indiquer comment on peut connaître exactement la longueur de celle-ci, en éliminant par une méthode différentielle les régions à température variable situées aux extrémités du tube chauffé.

J'ai fait d'abord un certain nombre d'essais avec le dispositif suivant pour l'entrée et la sortie du rayon lumineux. Le tube central en laiton, d'un diamètre de 7^{mm},

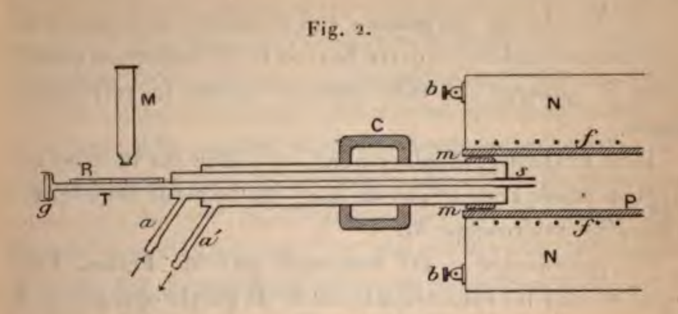
suivant l'axe duquel passe le rayon, est entouré d'un tube en laiton de 23^{mm} de diamètre extérieur. L'espace annulaire est rempli d'eau, le système est mobile dans une coulisse et peut être avancé selon l'axe du tube de porcelaine chauffé au rouge. L'eau se met alors à bouillir; les vapeurs condensées dans un serpentin retombent dans l'espace annulaire où règne une température uniforme de 100°. Des dispositifs de ce genre sont souvent employés aujourd'hui pour le refroidissement des culasses des moteurs à explosion. Mais il faut encore ménager une transition au rayon lumineux entre 100° et la température du laboratoire : d'où l'adjonction d'un second manchon rempli d'eau. Ce système est d'un fonctionnement délicat, car il est difficile d'éviter entièrement les soubresauts de l'eau, dont la quantité est un peu faible, même en plaçant dans le manchon des fragments de verre et de corps poreux pour régulariser l'ébullition. Ce qui m'a fait y renoncer, ç'a été la nécessité de l'adjonction du second manchon rempli d'eau à la température ambiante. Si l'on y laisse cette eau immobile, comme elle est en petite quantité, elle s'échauffe trop rapidement; si l'on y fait circuler un courant d'eau, il est plus simple d'adopter le dispositif auquel je me suis finalement arrêté et qui est représenté par la figure 2.

A l'une des extrémités du grand tube réfractaire et selon son axe pénètre, jusqu'à une distance fixe de 7^{cm}, un tube de laiton de $0^{m},17$ de longueur et de 7^{mm} de diamètre intérieur, entouré lui-même d'un système de deux tubes concentriques de $15^{mm},4$ et de $21^{mm},0$ de diamètres intérieurs où circule un courant d'eau rapide. Les épaisseurs des tubes sont de $0^{mm},5$, sauf celle du tube extérieur, qui est de 1^{mm}.

A l'autre extrémité du grand tube se trouve un système

de trois tubes de laiton concentriques semblable au précédent et de $0^m,54$ de longueur. Ce second système T est mo-

Fig. 2.



Dessin d'une des extrémités du four électrique.

P Tube en porcelaine,
b Bornes de prise du courant,
f Fils de platine enroulés sur le tube et parcourus par le courant électrique,
N Enveloppe calorifuge,
T Tube de laiton selon l'axe duquel passe le rayon lumineux,
g Glace à faces parallèles,
s Tube prolongement en platine,
m Manchon en carton d'amiante,
a, a' Ajutages latéraux poûr l'entrée et la sortie du courant d'eau,
R Règle graduée,
M Microscope,
C Coulisse.

bile dans une coulisse C qui permet de le déplacer suivant son axe.

Le courant d'eau à haute pression provenant de la canalisation de la ville entre et sort par de forts tubes en caoutchouc reliés d'une part aux tubulures *a* et *a'*, de l'autre à une canalisation spéciale en tubes de plomb et

de laiton. Entre le tube froid mobile et le tube chaud fixe P est interposé un manchon en carton d'amiante *mm* fixé sur le premier.

Sur le tube en porcelaine P s'enroulent les quatre fils de platine *f* reliés à quatre bornes *b*; le manchon calorifuge N protège le tube central contre le refroidissement.

Pour évaluer le déplacement, on a fixé sur le tube une règle graduée R de $0^m,25$ de long qui se meut sous le réticule d'un microscope M.

Ce microscope a été construit par M. Pellin. Voici quelles sont les caractéristiques de la partie optique et de la partie mécanique. Le grossissement du microscope est d'environ 35, celui de l'objectif étant de 4,6. Une lentille à tirage permet de faire varier le grossissement. Il est muni d'un réticule à deux fils parallèles écartés de $0^{mm},2$ et d'un éclairage latéral de M. Cornu. Ce microscope repose sur un pied fort lourd à trois vis calées sur des crapaudines; il est pourvu de deux mouvements permettant de le déplacer verticalement et horizontalement.

Il est nécessaire de connaître avec la plus grande exactitude le déplacement de la règle suivant l'axe de l'appareil; car c'est ce déplacement qui donne la longueur de la colonne de gaz chaud, à température uniforme, ajoutée dans la région centrale de l'appareil entre la première partie de l'expérience et la seconde, et correspondant au déplacement des franges, que l'on ramène au zéro en raréfiant l'air dans le tube froid. J'ai mesuré la graduation de cette règle au Bureau des Poids et Mesures. MM. Benoît et Guillaume, que je prie de recevoir ici mes remercîments, ont bien voulu faire chacun une série d'observations; j'en ai fait une troisième; la moyenne a été adoptée pour les calculs définitifs.

Si l'on se bornait au dispositif qui précède, le rayon lumineux passerait directement de la région centrale du tube de porcelaine chauffé au rouge dans le tube à circulation d'eau dont la température est voisine de 14°. Dans ces conditions, les franges manquent de netteté. Pour ménager un régime de transition, j'ai trouvé, après divers tâtonnements avec des matériaux réfractaires, que le mieux était de prolonger le tube de laiton froid par de petits tubes de platine, figurés en *s* sur le dessin, de $0^{cm},7$ de diamètre extérieur, de $0^{mm},12$ d'épaisseur et 4^{cm} de longueur, adaptés à son extrémité : on obtient ainsi au voisinage de 1000° des franges aussi nettes et aussi immobiles qu'à froid.

La température augmente des extrémités vers le milieu; on atténue la différence en resserrant un peu les spires vers les bouts, comme l'a fait M. Curie. Dans mes expériences, j'ai constaté que, l'appareil étant complété comme il vient d'être dit par l'adjonction de tubes à circulation d'eau, la température de la région centrale ne variait pas de 2° sur une longueur de 22^{cm}.

La région variable est définie dans chaque appareil pour une différence de température donnée; et les vérifications faites au moyen d'une pince thermo-électrique montrent que la distribution des températures à partir de l'extrémité du tube froid mobile, à circulation d'eau, ne dépend pas de la position de ce tube et reste bien la même à partir de son extrémité quand on le pousse plus ou moins vers le milieu, pourvu que ce tube mobile pénètre déjà au début d'une dizaine de centimètres selon l'axe du tube de porcelaine chaud.

Pour donner une idée de la distribution des températures dans cette zone variable, voici les nombres relevés de centimètre en centimètre dans une expérience faite au

point d'ébullition du zinc (les indications du couple ont été transformées en degrés d'après le Tableau donné plus haut) :

12°, 12°, 12°; 76°, 211°, 328°, 431°; 523°, 603°, 672°, 730°, 777°, 814°, 843°, 865°, 882°, 895°, 904°, 910°, 914°, 916°, 917°, 917°, 917°.

Les trois premiers nombres correspondent à la température du tube à circulation d'eau; les quatre suivants, au tube de platine prolongement; les suivants, à l'axe même du tube de porcelaine.

On voit que c'est environ à 20cm de l'extrémité du tube froid que la température devient constante.

Dans mes premières expériences, je faisais passer le second demi-faisceau à travers un tube de 85cm,82 de long; j'y faisais un premier vide partiel pour ramener les franges après chauffage du four; puis je poussais le vide plus loin pour les ramener après allongement de la colonne gazeuse chaude.

Dans les expériences suivantes, ayant reconnu la grande constance de température des deux courants d'eau dont je disposais, j'ai préféré augmenter la différence de pression entre les deux parties de l'expérience en ayant recours, pour faire le vide, à un tube plus court.

Au lieu de disposer un seul tube froid sur l'axe du second demi-faisceau, j'ai trouvé plus commode d'en placer deux : l'un de 42cm de long dans lequel on raréfie l'air, après que le four a été chauffé, de manière à amener les franges au zéro, et auquel on ne touche plus dans les mesures; l'autre, dans lequel la pression est d'abord égale à la pression atmosphérique, et est ensuite diminuée de façon à ramener les franges au zéro après allongement de la colonne gazeuse chaude : c'est donc uniquement la variation de pression de ce second tube qui

compense l'allongement de la colonne gazeuse. Pour éviter toute correction relative au premier tube, il faut seulement que sa température demeure invariable. Je me suis servi, à cet effet, du grand réservoir d'eau placé dans la cave et précédemment employé pour refroidir le tube à vide dans les expériences au-dessous de 200°. Les variations de température de l'eau, dans l'espace d'un après-midi, dépassaient rarement 0°,05.

On a ainsi à intercaler quatre glaces d'égale épaisseur sur chaque demi-faisceau. Il m'a paru préférable qu'aucune de ces glaces ne fût mobile; quelque bien réglé que soit le tirage du tube mobile selon l'axe de l'appareil, on peut craindre que, la glace ayant une certaine épaisseur, la variation d'orientation résultant de son déplacement ne modifie légèrement l'aspect des franges, d'autant plus qu'on est parfois obligé de l'enlever pour passer par l'axe certaines des pinces thermo-électriques d'exploration. J'ai donc mis les quatre glaces du premier demi-faisceau ensemble sur le tube fixe et j'ai fermé le tube mobile par une feuille en mica très mince, mais suffisante pour éviter les courants d'air, un autre fragment de la même feuille étant placé sur le second demi-faisceau.

Toutes les fois que le tube mobile traversé par le premier demi-faisceau était tiré, par exemple, de 6^{cm} ou 12^{cm}, on plaçait sur le trajet de la partie correspondante du second demi-faisceau une cuve en zinc remplie d'eau et traversée par un tube en verre de 6^{cm} à 12^{cm} de long, de manière que la température de chaque demi-faisceau fût connue exactement sur la même longueur.

Examinons maintenant la marche suivie dans les mesures.

Voici les données d'une expérience faite le 8 avril 1897 sur le point de fusion de l'or. Le tube mobile est placé de

manière que le trait zéro de la règle graduée soit sous le réticule du microscope. Des observations préalables ont fait connaître la force électromotrice d'un couple au point de fusion en question, soit 13870 microvolts avec le couple A.

Le four est élevé progressivement jusqu'à cette température, et le point de fusion de l'or est vérifié dans l'appareil même. A partir de ce moment, on s'arrange pour que l'indication du couple ne varie plus pendant toute la durée des mesures. On vérifie que cette indication est constante sur une longueur de 7^{cm} dans la région centrale. Quand les indications des couples sont stationnaires pendant un quart d'heure, l'équilibre de température est bien établi.

On prend la température du courant d'eau à l'entrée du tube mobile qui pénètre dans le four, $12^{\circ},55$; à la sortie, $12^{\circ},68$; à l'entrée et à la sortie du tube fixe qui pénètre dans le four, $12^{\circ},69$ et $12^{\circ},71$. On voit que, grâce à la rapidité du courant d'eau, l'échauffement n'atteint pas $0^{\circ},2$.

La température de la partie du tube qui supporte la règle graduée est $12^{\circ},92$. La température du courant d'eau qui circule dans les manchons des tubes placés sur le trajet du second demi-faisceau et où l'on fait le vide est $13^{\circ},42$ et $13^{\circ},44$.

On ramène les franges au zéro en raréfiant l'air dans le premier tube de 42^{cm} de long placé sur le trajet du second demi-faisceau.

La pression barométrique est $758^{mm},15$.

Le tube mobile est tiré dans la coulisse de manière que le trait 6 affleure sous le réticule du microscope.

La distance exacte entre les traits 0 et 6 est $5^{cm},9980$ à 14°.

On ajoute sur le second demi-faisceau une petite cuve

de 6^{cm} de longueur traversée par un tube de verre et remplie d'eau à 13°,60. La longueur du tube de porcelaine chauffé au rouge et, par suite, la résistance du fil de platine enroulé sur lui ayant varié sans que le voltage du courant ait changé, l'équilibre de température au centre du four est modifié.

On agit sur un rhéostat et l'on modifie l'intensité du courant électrique jusqu'à ce que les indications des couples aient repris leur valeur primitive. Ce n'est qu'au bout de 15 à 20 minutes que le nouvel équilibre est bien établi.

Pendant le déplacement du tube mobile, les franges ont disparu : on les ramène en diminuant la pression dans le tube de $22^{cm},01$ de long placé à la suite de celui de 42^{cm} sur le second demi-faisceau.

On répète le retour au zéro des franges alternativement par pressions croissante et décroissante; on trouve ainsi pour la variation de pression des valeurs comprises entre $595^{mm},03$ et $595^{mm},44$, la valeur moyenne étant $595^{mm},31$. Le baromètre est à $758^{mm},27$.

On observe de nouveau les températures à l'entrée du tube mobile, 12°,52; à l'entrée du tube fixe, 12°,70; dans la portion du tube qui porte la règle, 12°,98; à l'entrée et à la sortie des manchons enveloppant les tubes où l'on fait le vide, 13°,39 et 13°,40.

Pour faire les calculs, il faut connaître les longueurs des diverses parties de l'appareil.

L'un des demi-faisceaux lumineux traverse successivement le premier tube où l'on fait le vide, qui a $41^{cm},80$ de long, mais n'intervient pas dans le calcul, sa pression et sa température n'ayant pas varié sensiblement dans l'expérience; le second tube, de $22^{cm},01$ de long; la partie des tubes entourés par le manchon à circulation d'eau et en communication avec l'atmosphère, dont la longueur est

88cm; et enfin, éventuellement, la petite cuve en zinc de 6cm de long, remplie d'eau.

L'autre demi-faisceau traverse successivement le tube à circulation d'eau dont la longueur est 17cm et qui s'enfonce de 7cm dans le tube de porcelaine chauffé; le tube de platine prolongement, qui a 4cm; la région libre du tube de porcelaine, qui occupe 43cm; le tube platine de 4cm fixé sur le tube mobile; le tube mobile à circulation d'eau qui s'enfonce de 27cm dans le tube de porcelaine et dont la longueur totale est de 54cm, et enfin le tube qui supporte la règle graduée et dont la longueur est 30cm.

Abstraction faite des termes correctifs, la température cherchée T serait donnée par l'expression

$$22,012\left(1-\frac{595,31}{758,15}\right)=5,998\left(1-\frac{285,91}{T}\right),$$

en remarquant comme précédemment que, l'échelle adoptée étant celle du thermomètre à air, les températures absolues s'obtiennent en ajoutant $272°,48$ aux températures centigrades. On tire de là

$$T = 1350°,2, \qquad t = 1076°,7.$$

Pour tenir compte exactement des variations de la pression atmosphérique durant l'expérience, il faut faire intervenir dans le calcul les deux régions variables. Il est clair qu'on peut supposer, pour le calcul, chacune d'elles à une température uniforme convenablement choisie T, telle que

$$\int_0^L n\,dl = NL,$$

N étant l'indice correspondant à T.

En pratique, ce terme correctif étant presque négligeable, on se bornera à une sommation faite au moyen de quelques valeurs relevées sur la courbe expérimentale de la région variable. J'ai admis que chacune des régions variables avait 22^{cm} de long, à la température uniforme de 1100° absolus, c'est-à-dire voisine de 830° C.

Ceci posé, l'expression complète qui donne la température cherchée est

$$\begin{aligned}
&22{,}01\left(\frac{728{,}15}{285{,}91}-\frac{595{,}31}{285{,}88}\right)+88\left(\frac{758{,}15}{285{,}91}-\frac{758{,}27}{285{,}88}\right)\\
=\ &5{,}998\left(\frac{758{,}27}{286{,}08}-\frac{758{,}27}{T}\right)+17\left(\frac{758{,}15}{285{,}18}-\frac{758{,}27}{285{,}18}\right)\\
&\qquad+44\left(\frac{758{,}15}{1100}-\frac{758{,}27}{1100}\right)\\
&+54\left(\frac{758{,}15}{285{,}03}-\frac{758{,}27}{285{,}00}\right)+30\left(\frac{758{,}15}{285{,}40}-\frac{758{,}27}{285{,}46}\right)\\
&\qquad+7\left(\frac{758{,}15}{T}-\frac{758{,}27}{T}\right).
\end{aligned}$$

On tire de là

$$T = 1345^{\circ}{,}28 \qquad \text{et} \qquad t = 1072^{\circ}{,}80.$$

Tel est le résultat de la première partie de l'expérience.

Après avoir tiré le tube mobile de 6^{cm}, on le tire de nouveau de 12^{cm} de manière que l'allongement total soit 18^{cm}, et l'on procède à une série d'observations analogues aux précédentes. Le résultat qu'on en déduit est

$$1063^{\circ}{,}68.$$

Cette expérience portant sur une longueur de la colonne chauffée double de la précédente, il lui est attribué dans le calcul un poids double, et l'on admet pour la moyenne 1066°,7.

Enfin, on ramène le tube mobile à sa position initiale et l'on vérifie que l'on retrouve, aux erreurs d'expérience près, les valeurs du début.

Dans d'autres expériences, on commence par la position où le tube mobile est le moins enfoncé dans le four; on l'enfonce successivement de 6^{cm}, 12^{cm}, 18^{cm} et l'on prend la moyenne des trois observations.

III. — Détermination de divers points de fusion et d'ébullition.

Au moyen de l'appareil qui vient d'être décrit, je me suis proposé de déterminer les constantes pyrométriques les plus importantes situées au-dessous de 1200°. Celles dont on a fait le plus fréquent usage sont les points d'ébullition du sélénium, du cadmium et du zinc et les points de fusion de l'argent et de l'or. Les points d'ébullition ont été utilisés par Sainte-Claire Deville et ses élèves pour obtenir des températures constantes dans les études de dissociation; les points de fusion de l'argent et de l'or sont les plus élevés de ceux que l'on ait mesurés par comparaison directe avec le thermomètre à air.

Les points de fusion de l'argent et de l'or sont d'un emploi particulièrement commode pour la graduation des couples.

L'emploi des couples se généralisant de plus en plus pour les recherches de laboratoire et permettant à un opérateur soigneux d'atteindre sans grande difficulté, dans des mesures courantes, une précision de 3° à 4° vers 1000°, il en résulte que de l'exactitude des points de fusion de l'argent et de l'or dépend celle des points de transformation des métaux, des points critiques des alliages, etc.

La première mesure précise du point de fusion de l'argent est celle de Pouillet ([1]), qui, avec un thermomètre à air, à réservoir de platine, trouva 1000°.

En 1862, E. Becquerel ([2]) inaugura le procédé repris par les plus récents observateurs ; il détermina les points de fusion à l'aide d'un couple platine-palladium étalonné avec un thermomètre à air. Le réservoir de ce dernier était en platine épais; on le plaçait à côté de la pince, vers le milieu d'un tube en terre qui traversait un fourneau à dôme chauffé au charbon de terre ou des cornues.

En réglant les registres on obtenait des températures stationnaires pendant 20 minutes, et on lisait les indications des deux instruments. Dans une autre série d'observations, on notait l'indication de la pince au moment de la fusion d'un fil d'argent ou d'un fil d'or. E. Becquerel fixa ainsi le point de fusion de l'argent à 960° et celui de l'or à 1092°.

Mais H. Sainte-Claire Deville, ayant obtenu des nombres plus élevés en employant la dilatation de la vapeur d'iode, dont on ignorait l'anomalie, critiqua l'emploi du platine, qui deviendrait perméable aux gaz à la température du rouge. E. Becquerel fit alors une seconde série d'expériences en substituant au réservoir de platine un réservoir de porcelaine ([3]). Il trouva ainsi des nombres de 40° plus bas que les précédents. La cause de cette divergence réside probablement dans la mauvaise conductibilité de la porcelaine, qui empêche l'équilibre de température de s'établir, en sorte que l'air contenu dans le réservoir

---

([1]) *Comptes rendus*, t. III, 1836, p. 182.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII; 1863.
([3]) *Annales du Conservatoire*, t. IV, 1863, p. 597.

reste toujours à une température plus basse que la pince placée au dehors.

De 1877 à 1879, M. Violle (¹), dans une série de recherches devenues classiques, mesura la chaleur spécifique du platine au moyen du thermomètre à air et s'en servit pour déterminer les points de fusion des métaux réfractaires. Il trouva 954° pour celui de l'argent et 1045° pour celui de l'or (²).

En 1879, MM. Erhard et Schertel (³), en chauffant dans un moufle deux réservoirs en porcelaine dont l'un servait de thermomètre à air et dont l'autre contenait le métal étudié, trouvèrent 954° pour la fusion de l'argent, 1075° pour celle de l'or.

En 1889, M. Barus (⁴), au cours de ses belles expériences sur la mesure thermo-électrique des hautes températures, étalonna plusieurs couples platine-platine iridié à 20 pour 100 au moyen de divers thermomètres à air. Il se servit d'un four à gaz rotatif pour uniformiser les températures. Il fit construire des réservoirs en porcelaine avec cavité rentrante en forme de doigt de gant pour y loger le couple, afin que la soudure, bien qu'extérieure au thermomètre, prît la température de la masse d'air intérieure; mais il semble que cette précaution soit insuffisante et que, comme dans la seconde série de Becquerel, la paroi

---

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXXV, 1877, p. 543; t. LXXXVII, 1878, p. 981; t. LXXXIX, 1879, p. 702. — *Journal de Physique*, t. VII, 1878, p. 69.

(²) M. Violle a fait connaître (*Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 866) que c'est par suite d'une erreur de transcription que ce nombre avait été indiqué comme égal à 1035° dans ses Notes antérieures.

(³) *Jahrbuch für das Berg und Huttenwesen in Sachsen*; 1879.

(⁴) *Bulletin of the United States geological Survey*, n° 54, 1889; *American journal of Science*, t. XLVII, 1894, p. 366, et t. XLVIII, 1894, p. 332.

de porcelaine empêche l'égalisation des températures. Or le réservoir du thermomètre est presque entièrement enveloppé par un moufle; la pince, au contraire, ne touche pas les parois de l'appareil et est située au fond d'une sorte de tube creux, assez court, en communication avec l'air extérieur. Le thermomètre est donc à une température supérieure à celle de la pince, et les nombres de M. Barus (986° pour la fusion de l'argent, 1091° pour la fusion de l'or) sont trop élevés. Tel semble être d'ailleurs le sentiment de l'auteur lui-même dans ses publications postérieures.

En 1892, MM. Holborn et Wien (¹) graduèrent, avec le thermomètre à air, une pince Le Chatelier platine-platine rhodié à 10 pour 100. Pour assurer l'égalité de température entre la soudure du couple et la masse d'air thermométrique, ils empruntèrent à M. Callendar le dispositif ingénieux qui consiste à placer les fils du couple à l'intérieur du réservoir en porcelaine. Le mode de chauffage adopté (four à gaz chauffé par le bas avec sortie des gaz par le haut) prête, par contre, à critique. Les températures qu'il fournit ne sont ni stationnaires, ni même uniformes. Le bas du réservoir est chauffé plus fortement que le haut, et la soudure du couple donne une indication complexe qui dépend du rayonnement des diverses parois à inégale température. Il est difficile de juger de la précision obtenue, les auteurs ne donnant le détail d'aucune mesure et ne faisant pas connaître les dimensions de leurs appareils. Les points de fusion ont été trouvés par la méthode de rupture des fils : 968° pour l'argent (971° dans un travail postérieur), et 1072° pour l'or.

(¹) *Wiedemann's Annalen* (II), t. XLVII, 1892, p. 107, et t. LVI, 1895, p. 361.

Le Tableau suivant résume ces résultats :

Point de fusion.	E. Becquerel. 1863.	Violle. 1879.	Erhard et Schertel. 1879.	Barus. 1894.	Holborn et Wien. 1895.
Argent..	960°	954°	954°	986°	971°
Or......	1092°	1045°	1075°	1091°	1072°

Tels étaient les résultats acquis au début de mes recherches.

Ces nombres, comme on le voit, n'étaient pas encore très concordants; les écarts trouvés sur le point de fusion de l'or différaient de plus de 40°.

Aussi divers auteurs avaient-ils cherché à harmoniser l'ensemble des données obtenues en valeur absolue avec le thermomètre à air tant sur les points de fusion que sur les points d'ébullition en déterminant ces divers points avec des instruments plus maniables, et en adoptant une échelle générale des valeurs les plus probables. Dans cet ordre d'idées, il faut citer les observations de M. Barus avec les couples platine-platine iridié (1), Le Chatelier (2), ainsi que de Holman, soit seul (3), soit en collaboration avec Lawrence et Barr (4), au moyen du couple platine-platine rhodié, de Ramsay et Eumorfopoulos (5) avec le meldomètre de Joly, de Callendar (6), ainsi que de Heycock et Neville (7) avec le pyromètre à résistance de platine.

(1) *Americ. Journ.*, 5e série, t. XLVIII. 1894, p. 332.
(2) *Comptes rendus,* t. CXXI, 1895, p. 323.
(3) *Philos. Mag.*, t. XLI, 1896, p. 487.
(4) *Philos. Mag.*, t. XLII, 1896, p. 47.
(5) *Philos. Mag.*, t. XLI, 1896, p. 360.
(6) *Philos. Mag.*, t. XXXIII, février 1892, p. 221, et t. XLVIII, 1899, p. 519.
(7) *Journ. Chem. Soc. Trans.*, 1895, p. 160 et 1025.

Ces recherches fixent bien les écarts relatifs des diverses constantes pyrométriques, mais non pas leurs valeurs absolues.

Ainsi Barus donne deux Tableaux différents de ces valeurs suivant que l'on adopte pour les points de fusion de l'argent et de l'or les nombres qu'ils a trouvés avec le thermomètre à air ou ceux de Violle.

De même Callendar, en représentant la variation de résistance du platine par une formule du second degré et en l'extrapolant, trouve 1037° pour l'or, si l'on admet 945° pour l'argent; tandis que Heycock et Neville, par une extrapolation analogue avec le même instrument, trouvent 961° et 1062° pour les mêmes points d'après leurs mesures propres, ou bien 972° pour la fusion de l'argent d'après les mesures de Callendar. Chappuis et Harker (1) ont montré que, en admettant la validité de la formule parabolique pour l'extrapolation, l'incertitude sur le point d'ébullition du soufre, qui d'après leurs expériences, serait 445°,20, tandis que, selon Callendar et Griffiths, il serait 444°,53, entraînerait à elle seule une différence de près de 5° au voisinage de 1000°. Ramsay et Eumorfopoulos, en remarquant (*loc. cit.*) combien l'extrapolation d'une formule empirique à partir de 445° jusqu'au-dessus de 1000° est hasardeuse, concluaient à la nécessité de nouvelles expériences en valeur absolue avec le thermomètre à air. Telle était aussi la conclusion de Le Chatelier, ainsi que de Holman, Lawrence et Barr.

La méthode classique du thermomètre à air ne paraissait guère susceptible de donner des résultats plus nets, par

(1) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XII, 1900.

suite des multiples causes d'erreur systématiques qu'elle présente et dont la plupart sont inhérentes à l'incertitude sur la dilatation et l'imperméabilité des réservoirs, à l'emploi de la porcelaine comme corps thermométrique ainsi qu'aux irrégularités de chauffage par le gaz. La méthode interférentielle est exempte de la plupart de ces causes d'erreur; elle est indépendante de toutes les propriétés de l'enveloppe thermométrique; de plus elle est directe, les points de fusion étant déterminés dans l'appareil même au moment de la mesure, et non au moyen d'un appareil auxiliaire gradué lui-même par comparaison préalable, ce qui offre l'inconvénient de superposer les erreurs de deux séries distinctes de mesures.

Dans la partie centrale, à température constante, de l'appareil, on place, côte à côte, la soudure d'une pince thermo-électrique et un fil d'or ou d'argent de quelques millimètres de longueur qui ferme le circuit formé par deux fils de platine et en amène la rupture en fondant. On fait varier très lentement la température au voisinage du point de fusion. A l'instant de la fusion, on note la force électromotrice de la pince et l'on règle le courant qui chauffe le four de manière que cette force électromotrice ne varie plus pendant les mesures. On amène alors, comme il a été dit plus haut, les franges au zéro, puis on allonge la colonne gazeuse d'une longueur connue, on mesure la diminution de pression nécessaire pour ramener les franges, ce qui donne la variation de densité et, par suite, la température de l'air.

Cette méthode peut s'appliquer sans restriction à l'or; le point de fusion de celui-ci n'est, en effet, pas influencé par la nature du gaz qui l'entoure; l'extrême constance de ce point pyrométrique a été signalée par les observateurs qui s'en sont occupés.

L'argent, par contre, est loin de présenter la même résistance aux actions chimiques. On connaît depuis longtemps sa propriété d'absorber l'oxygène de l'air en se solidifiant, et il n'est pas douteux qu'il s'oxyde déjà dans l'air avant son point de fusion. L'incertitude qui en résulte sur celui-ci est encore bien plus grande quand on le fond dans un four à gaz. M. Violle, qui voulut bien me donner les conseils de sa grande expérience sur ce sujet, attira, dès le début, mon attention sur ces causes d'erreur, dont l'importance peut devenir très notable dans les cas défavorables.

C'est ainsi que M. Pionchon [1], dans des expériences fort soignées, exécutées par la méthode calorimétrique et dont les résultats sont voisins, dans leur ensemble, de ceux de M. Violle, trouva, en fondant l'argent dans un four Perrot, le nombre 910°, alors que M. Violle avait trouvé 954°.

M. Le Chatelier ayant signalé également les variations du point de fusion de l'argent sous l'influence d'une atmosphère oxydante ou réductrice [2], MM. Heycock et Neville ont fait sur ce point une série d'expériences [3]. Ils ont reconnu que la présence de l'oxygène est le facteur essentiel du phénomène; en insufflant un courant modéré d'oxygène dans l'argent fondu, on abaisse le point de fusion de 13°; en l'insufflant plus fortement, de 23°. Dans l'air, le point de fusion est abaissé en moyenne de 5°. Pour obtenir des résultats constants, il faut opérer dans une atmosphère réductrice d'hydrogène ou, ce qui revient au même, prendre le point de fusion dans un creuset en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XI, 1887, p. 140.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 323.
(3) *Journal of the chemical Society*, t. LXVII, 1895, p. 1025.

charbon. Ce dernier procédé a été adopté depuis par MM. Holman, Lawrence et Barr dans une étude sur la graduation des couples. J'ai trouvé des résultats analogues avec des couples thermo-électriques qui permettent facilement, même au voisinage de 1000°, de mesurer, non pas des valeurs absolues, mais des différences de température à 0°,2 près. J'ai reconnu ainsi que, dans les conditions de mes expériences, les écarts sont incomparablement moindres que dans les fours à gaz, mais que pourtant le point de fusion de l'argent dans l'air ne peut être regardé comme une constante rigoureusement définie. Au milieu de tubes portés électriquement au rouge et fermés à une extrémité de manière que l'air y soit stationnaire, ce point est plus élevé de 1° à 2° qu'au milieu d'un courant d'air. Dans un gaz inerte tel que l'azote, il s'élève encore de 3° à 4°. Ce point étant de 962° dans une atmosphère inerte, est donc de 957° à 958° dans l'air.

Le dispositif expérimental, dans ce cas, doit être un peu modifié; la fusion du fil d'argent ne se produit plus dans le tube même de l'appareil, mais dans un petit four électrique auxiliaire traversé par un courant lent d'azote, analogue à ceux dont on trouvera le dessin plus loin à propos des points d'ébullition.

On y place les deux fils d'un couple thermo-électrique séparé par 3^{mm} à 4^{mm} d'un fil d'argent fin. La seconde jonction est dans la région centrale de l'appareil interférentiel. En échauffant lentement les deux fours électriques, on s'arrange pour qu'il ne passe aucun courant dans le système au moment de la fusion du fil; les deux appareils sont ainsi à la même température, qui est le point de fusion cherché. On maintient alors cette température constante pendant la durée des mesures optiques et manométriques.

Il a été fait cinq séries d'observations sur le point de fusion de l'or. Elles ont donné des nombres très concordants, l'écart des valeurs extrêmes étant seulement de 5°. La moyenne est 1064°.

Six séries d'expériences ont été faites avec l'argent et ont donné des nombres compris entre 959° et 966°. La moyenne est égale à 962°.

Postérieurement à la publication de mes résultats, de nouvelles recherches ont été faites avec le thermomètre à air.

Un certain nombre de travaux récents, en effet, ont entraîné peu à peu l'évidence que la condamnation prononcée par Deville contre l'emploi du platine reposait sur une généralisation erronée. Ce n'est pas le platine qui devient perméable à tous les gaz au-dessus du rouge; c'est plutôt l'hydrogène qui traverse alors un grand nombre de substances.

Ainsi M. Villard, dans ses belles études sur le vide cathodique ([1]), a montré que, si l'on chauffe au rouge un tube de platine soudé à une ampoule de verre remplie d'hydrogène, cet hydrogène s'échappe dans l'air jusqu'à ce que la pression devienne inférieure au dix-millionième d'atmosphère, tandis que l'azote et l'oxygène ne rentrent pas dans le tube. Il a reconnu que le quartz chauffé au rouge laisse de même passer l'hydrogène, mais non les autres gaz.

Il résulte de là que, à la seule condition de ne pas employer l'hydrogène, il y a tout avantage à en revenir aux réservoirs de platine.

C'est ce qui a été fait, dans les derniers travaux pour-

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1413.

suivis à la *Physikalische Reichsanstalt*. M. Holborn, à qui ses premières études en collaboration avec M. Wien rappelées ci-dessus avaient sans doute fait reconnaître les inconvénients de la porcelaine, a construit pour ses nouvelles études en collaboration avec M. Day (¹) un thermomètre à azote avec réservoir de platine iridié.

Ils ont également renoncé au chauffage à gaz, et adopté le chauffage électrique, dont j'ai fait ressortir plus haut les multiples supériorités pour une étude de ce genre. Ils ont trouvé ainsi pour les points de fusion de l'argent et de l'or des nombres inférieurs de 8° à ceux qu'ils avaient donnés en 1892 et identiques, à 0°,5 près, à ceux que j'ai trouvés moi-même par la méthode interférentielle, à savoir 961°,5 pour l'argent et 1064°,0 pour l'or.

Une telle concordance montre bien qu'il n'existe aucune différence systématique entre la méthode du thermomètre à air sous sa forme classique et la méthode interférentielle. Mes expériences sur le point d'ébullition du zinc amènent à la même conclusion : les plus habiles observateurs qui m'avaient précédé, par une concordance qui avait paru trop grande pour être fortuite, avaient tous trouvé, à 2° près, le même nombre, à savoir 932°. Mais le nombre que j'ai donné, et qui est inférieur d'une douzaine de degrés, a été retrouvée depuis presque exactement par des méthodes différentes en Angleterre et en Allemagne.

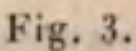
Je me suis également proposé de déterminer les points d'ébullition les plus fréquemment utilisés en pyrométrie, à savoir ceux du sélénium, du cadmium et du zinc.

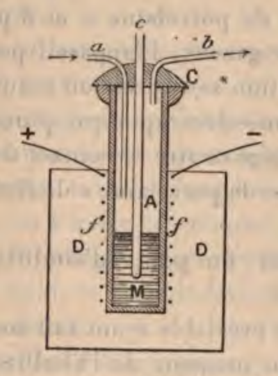
(¹) *Annal. der Physik*, 2ᵉ série, t. LXVIII, 1899, p. 817, et 4ᵉ série, t. II, 1900, p. 505.

Il est plus difficile, à ces températures élevées, de mesurer exactement un point d'ébullition qu'un point de fusion.

La principale cause d'erreur provient du rayonnement des parois, qui risque de fausser, tantôt en plus, tantôt en moins, les indications du thermomètre.

J'ai tâché de remédier à cette cause d'erreur en em-





Four électrique pour l'ébullition des métaux.

A Creuset de porcelaine vernie,

C Couvercle percé d'ouvertures,

a, *b* Tubes en porcelaine pour l'entrée et la sortie du courant gazeux,

c Tube en porcelaine plongeant dans le métal fondu M et destiné à loger le couple,

f Fil de platine ou de nickel enroulé en spirale autour du vase A et parcouru par le courant,

D, Manchon calorifuge en fils et carton d'amiante.

ployant de petits fours électriques construits dans ce but (*fig.* 3). Un creuset de porcelaine ayant, suivant les cas, de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre et de 15^{cm} à 20^{cm} de hauteur, est chauffé par une spirale de nickel *f* portée au rouge par

un courant électrique. Ce système est protégé contre le refroidissement par des couches de fil et de toile d'amiante et des épaisseurs convenables DD de magnésie et de kaolin. Le tout est placé dans un grand pot en terre ou en grès.

Pour éviter la production des oxydes de zinc ou de cadmium, la plupart des expériences ont été faites dans une atmosphère d'azote : à cet effet, on lutait à la partie supérieure du creuset un couvercle C percé de trous pour le passage des tubes de porcelaine *a* et *b* par où entrait et sortait le courant gazeux. L'appareil permet d'observer les points d'ébullition sous pression réduite.

Le couple thermo-électrique qui plonge dans le bain de zinc M est protégé contre le contact du métal ou de la vapeur par un tube de porcelaine *c* de *Rose*, fermé à l'une de ses extrémités.

Pour déterminer un point d'ébullition, on suit la marche suivante :

Une expérience préalable ayant fait connaître l'indication du couple au moment de l'ébullition du zinc, on règle le courant électrique de manière à amener à une température inférieure de 2° à 3° à ce point d'ébullition non seulement le métal fondu dans le creuset, mais encore les parois du creuset sur une hauteur de plusieurs centimètres : ce dont on s'assure en déplaçant le couple sur cette hauteur. On maintient cette température assez longtemps pour que tout le système ait pris son équilibre de température. On est certain ainsi qu'il n'y aura ni surchauffe, ni refroidissement par rayonnement des parois.

On diminue alors la résistance placée sur le courant qui chauffe l'appareil, jusqu'au moment où la température devient stationnaire ; on est donc au point d'ébullition

cherché. Une nouvelle diminution de résistance ne fait plus varier la température.

Pour amener à la même température le four à tube de l'appareil interférentiel, il suffit d'adopter un dispositif analogue à celui que j'ai employé pour prendre le point de fusion de l'argent dans l'azote. Une des soudures du couple est placée dans le zinc bouillant et l'autre au milieu du tube de l'appareil interférentiel. On élève la température de celui-ci jusqu'à ce qu'aucun courant ne passe dans le couple.

D'ailleurs deux autres pinces thermo-électriques placées à droite et à gauche du milieu du tube permettent de maintenir invariable, sur une longueur d'environ 12^{cm}, la température de la colonne gazeuse, pendant que l'on procède aux mesures. Comme dans les observations des points de fusion, on allonge la colonne gazeuse de 10^{cm} à 20^{cm} ; on ramène les franges au zéro en diminuant la pression dans le tube froid, et l'on observe la pression manométrique correspondante.

Le mode de chauffage électrique est le seul avec lequel on puisse obtenir en toute sécurité les points d'ébullition élevés. Les températures se réglant avec une grande précision, il est possible de porter l'ensemble du four à une température ne différant que fort peu du point d'ébullition cherché, de manière à éviter l'influence perturbatrice du rayonnement des parois. Avec les fours à charbon ou à gaz, une telle précision de réglage est impossible. J'ai exécuté des essais préliminaires nombreux avec un four à reverbère en distillant du zinc dans une grosse cornue en grès munie d'une tubulure latérale par où passaient deux tubes en porcelaine recourbés qu'on lutait au moyen de terre à poêle, et dont l'un plongeait dans le liquide bouillant et l'autre dans la vapeur. En enfonçant plus ou moins le couple dans l'un ou l'autre de ces tubes, on

explorait le champ calorifique à diverses hauteurs. J'ai trouvé des inégalités de température de 8° à 10° entre des points peu distants. Avec les fours électriques, au contraire, l'uniformité du champ thermique est absolue.

Point d'ébullition du zinc. — J'ai opéré avec des échantillons de zinc extrêmement pur que M. Férent, directeur du laboratoire de la maison Lyon-Alemand, a eu l'obligeance de faire préparer spécialement pour moi. La proportion d'impuretés n'atteignait pas $\frac{1}{10000}$.

Pour ramener les valeurs obtenues à la pression normale de 760^{mm}, j'ai admis, d'après M. Barus (*Philos. Magaz.*, t. XXIX, 1890, p. 141), qu'une variation de pression de 8^{mm} change le point d'ébullition de 1°.

Quatre expériences ont donné les nombres 924°, 913°, 914°, 922°.

La moyenne de ces quatre nombres est 918°.

Une cinquième expérience, faite avec un échantillon de zinc commercial [1] (zinc extra-pur A de la Vieille-Montagne), a donné le nombre 927°. Si l'on joint ce nombre aux précédents, la moyenne générale est 920°.

Antérieurement, E. Becquerel (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. LXVIII, 1863, p. 49) a trouvé 932° avec un couple platine-palladium, gradué au moyen d'un thermomètre à air à réservoir de platine; MM. Deville et Troost (*Comptes rendus*, t. CX, 1880, p. 773, et t. CXIV, 1882, p. 788) 942° avec des thermomètres en porcelaine à air et à hydrogène; M. Violle (*Comptes rendus*, t. CXIV, 1882, p. 720) 930° (thermomètre à air en porcelaine); M. Barus (*United States Geol. Survey*, n° 54, 1889, p. 235) 929° avec un four rotatif et un thermomètre à air

(1) Ce zinc contient moins de 1 pour 1000 d'impuretés; l'analyse y trouve 0,75 pour 1000 de plomb, 0,20 pour 1000 de fer et des traces d'arsenic et d'antimoine.

avec cavité en doigt de gant pour loger le couple platine-platine iridié.

La concordance de ces nombres fit généralement regarder mon résultat, à l'époque où je le publiai (1) comme trop bas d'une dizaine de degrés. Cependant M. Barus avait déjà remarqué (*Amer. Journal*, 5e série, t. XLVIII; 1894, p. 332) que le nombre 930° paraissait trop élevé si l'on admettait un nombre voisin de 960° pour le point de fusion de l'argent : il pensait que le point de fusion du zinc devait être voisin de 905°.

Depuis lors deux nouvelles déterminations ont été faites. MM. Holborn et Day, avec un thermomètre à azote en platine iridié, ont trouvé (*Wied. Ann.*, août 1899) pour le point d'ébullition du zinc des nombres compris entre 910° et 930°.

De son côté, M. Callendar (*Phil. Mag.*, décembre 1899), au moyen d'une interpolation faite par la méthode des résistances électriques, a trouvé 916°, le point de fusion de l'argent étant supposé égal à 961°.

Point d'ébullition du cadmium. — J'ai opéré sur un échantillon extrêmement pur, fourni par M. Férent. Les nombres ont été ramenés à la pression normale en admettant, d'après M. Barus, qu'une variation de pression de 9mm modifie le point d'ébullition de 1°. Trois expériences concordantes (l'écart des valeurs extrêmes est de 8°) ont donné 778°.

Les déterminations antérieures en valeur absolue sont assez peu concordantes : Becquerel donne 746°, Carnelley 763° à 772°, Deville et Troost 815° (2), Barus

(1) *Société de Physique de Paris*, février 1898, p. 13. — *Bulletin du Muséum* n° 6, 1898, p. 301.

(2) *Comptes rendus*, t. CX, 1880, p. 777.

(*Amer. Journ., loc. cit.*) déduit de ses expériences sur les couples thermo-électriques platine-platine iridié, soit 770°, soit 782°, selon que l'on adopte pour les points de fusion de l'argent et de l'or 956° et 1048°, ou bien 986° et 1091°. Le Chatelier (*Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 323) déduit d'expériences du même genre avec le couple platine-platine rhodé le nombre 770°.

Point d'ébullition du sélénium. — Quatre expériences analogues ont été faites sur le sélénium. Elles ont donné pour le point normal des nombres compris entre 685° et 694°, la moyenne étant 690°. Un changement de 10^{mm} dans la pression barométrique correspond à une variation de 1°.

Les mesures ont été faites sur un bel échantillon de sélénium préparé par la maison Billault et Billaudot pour l'Exposition universelle de 1878 et que je devais à l'obligeance du regretté Joly. Je l'ai soumis à deux distillations successives, en sorte qu'il est vraisemblablement très pur. Néanmoins, comme je ne l'avais pas analysé, j'ai jugé utile de faire des mesures de comparaison sur un corps d'autre provenance. Ces mesures faites au moyen d'un couple étalonné sur un échantillon provenant de chez Kahlbaum ont confirmé le résultat obtenu par le procédé optique.

Deux estimations en valeur absolue ont été publiées. L'une faite en 1879 par MM. Carnelley et Williams ([1]), par la méthode calorimétrique, a donné des nombres compris entre 676° et 683°. L'autre date de 1882, et est due à M. Troost ([2]), qui a trouvé avec un thermomètre à air à réservoir de porcelaine 665° sous la pression atmosphérique normale. Ces deux estimations sont notablement

([1]) *Journal chem. Soc.*, t. XXXV, 1879.
([2]) *Comptes rendus*, t. XCIV, 1882.

inférieures à la mienne, mais les mesures en valeur relative faites par M. Barus lui ont donné 687° ou 694°, suivant les valeurs adoptées pour les points de fusion de l'argent ou de l'or, et celles de M. Le Chatelier (1) conduisent au nombre 688°, qui est peu différent.

Conclusion.

J'ai décrit une méthode optique nouvelle qui permet d'évaluer en valeur absolue la température d'un milieu gazeux par le simple examen d'un rayon lumineux qui l'a traversé. Comme celle du thermomètre à gaz, cette méthode repose en définitive sur la mesure de la variation de densité de l'air par l'élévation de température; mais au lieu d'évaluer ce changement de densité par une mesure directe en enfermant le gaz dans une enceinte imperméable de dimensions connues, on l'évalue par le retard apporté à la vitesse de la lumière au moyen de l'observation des interférences. La méthode adoptée étant d'ailleurs une méthode de zéro, la mesure finale est ramenée en principe, comme précédemment, à une simple mesure manométrique. J'ai déterminé les cinq constantes suivantes, qui sont vraisemblablement approchées à $\pm 2°$ près :

Ébullition du sélénium......	$690° + \frac{H - 760^{mm}}{10}$.
Ébullition du cadmium.....	$778° + \frac{H - 760^{mm}}{9}$.
Ébullition du zinc..........	$918° + \frac{H - 760^{mm}}{8}$.
Fusion de l'argent..........	962°.
Fusion de l'or..............	1064°.

(1) *Comptes rendus,* t. CXXI, 1895.

Les recherches les plus récentes, en confirmant ces nombres avec un accord qui n'avait pas encore été atteint dans les mesures pyrométriques, surtout par des expérimentateurs faisant usage de méthodes différentes, ont mis hors de doute la légitimité et l'exactitude de la méthode nouvelle. L'avantage de cette méthode, c'est qu'elle est indépendante de la nature de l'enveloppe thermométrique et même de sa forme et de sa dimension, car il suffit de fixer les points d'entrée et de sortie des rayons lumineux sans placer ni tube ni appareil quelconque au sein même de la masse gazeuse dont on veut déterminer la température : on pourrait opérer sur les gaz contenus dans l'intérieur des hauts fourneaux, du four électrique, etc. Il n'y a donc pas, en théorie, de limite supérieure à son application.

ÉTUDE DES FLUORURES ET OXYFLUORURES DE SOUFRE;

PAR MM. H. MOISSAN ET P. LEBEAU.

La curieuse propriété que possède le fluor bien exempt d'acide fluorhydrique, de ne pas attaquer le verre (1), nous a permis d'aborder l'étude des composés du fluor et du soufre. Nous ne possédons jusqu'ici sur ce sujet que des renseignements très vagues.

Dans nos premiers essais, nous avons rempli un tube de verre de gaz fluor par déplacement et, après l'avoir fermé avec une lamelle de microscope, nous l'avons retourné sur la cuve à mercure. Si l'on n'agite pas cette petite éprouvette de verre, il se produit, à la surface du mercure, une couche de fluorore qui limite la réaction. Nous avons ensuite fait passer dans cette atmosphère de fluor un fragment de soufre supporté par une tige de platine. Dès que le soufre se trouve au contact du fluor, il prend feu, s'entoure d'une flamme livide, et le mercure s'élève dans l'éprouvette. Si l'expérience est faite avec soin et si le fluor ne renferme pas d'oxygène provenant de l'air atmosphérique, on constate que le gaz qni reste, après la combustion du soufre, est inabsorbable par l'eau et partiellement absorbable par une solution de potasse. Enfin, le gaz restant après le traitement par les liqueurs alcalines possède une très grande stabilité et n'est absorbable que par la vapeur de sodium maintenue à son point d'ébullition.

Cette expérience préliminaire nous démontre que nous avons obtenu au moins deux composés :

---

(1) H. MOISSAN, *Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIX, 1900, p. 516).

1° Un corps gazeux, sur lequel l'eau est sans action et qui est absorbé par une solution de potasse;

2° Un corps gazeux, non absorbable par l'eau et les liqueurs alcalines, et décomposable par la vapeur de sodium.

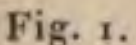
Cette expérience a été répétée un grand nombre de fois, en variant les proportions relatives de fluor et de soufre, afin de reconnaître si la production de ces deux nouveaux corps gazeux était toujours simultanée. Il est résulté de tous ces essais que ces deux fluorures de soufre se produisent simultanément, quelles que soient les proportions de fluor et de soufre mises en présence. Mais, en employant un excès de fluor, le gaz inabsorbable est celui qui se forme en plus grande quantité. Sa proportion peut atteindre 80 à 90 pour 100. Du reste, il est facile de l'obtenir à l'état de pureté, en traitant le mélange des deux fluorures par une solution de potasse. Nous l'avons donc étudié tout d'abord.

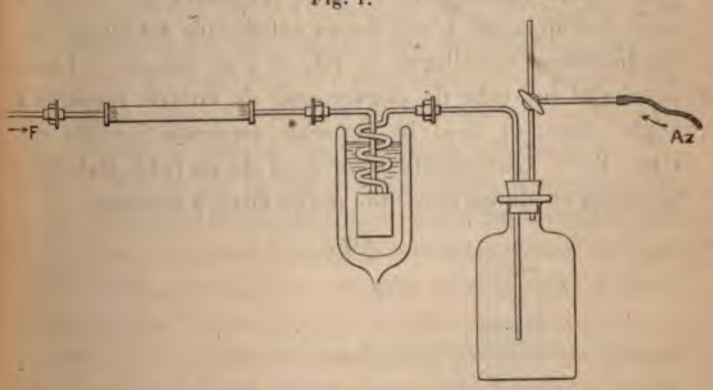
Puisque ce nouveau corps gazeux se produit surtout au contact d'un excès de fluor, il était logique de supposer que l'on se trouvait en présence d'un composé perfluoré du soufre. Ainsi que nous le verrons plus tard, les résultats analytiques vérifient cette hypothèse.

I. Hexafluorure de soufre.

Préparation. — Pour obtenir une quantité notable du mélange gazeux, riche en perfluorure de soufre, nous avons employé le dispositif suivant (*fig.* 1) : une petite nacelle de cuivre, contenant 5^g à 6^g de soufre, est placée dans un tube de cuivre horizontal dont les extrémités sont terminées par des fermetures à vis. Ce tube est en relation, d'un côté avec l'appareil producteur du fluor, et de l'autre avec un serpentin de cuivre identique à celui que l'on utilise pour condenser les vapeurs d'acide fluor-

hydrique dans la préparation du fluor ([1]). L'autre extrémité du serpentin se rend dans un flacon de verre dans lequel circule d'une façon constante un courant très lent d'azote pur et sec. Grâce à un robinet à trois voies, ce flacon peut être mis en communication soit avec l'atmosphère, soit avec l'appareil producteur d'azote.


Fig. 1.



Avant de relier au moyen d'écrous et de rondelles de plomb toute cette partie de l'appareil au tube adducteur qui amène le fluor, on laisse passer, pendant plusieurs heures, le courant d'azote pur et sec. L'extrémité du tube de cuivre est alors vissée sur l'appareil à fluor; on établit la communication avec l'atmosphère, et l'on entoure le serpentin de cuivre d'un mélange réfrigérant formé d'anhydride carbonique et d'acétone.

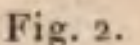
Dans ces conditions, le petit serpentin de cuivre est amené en quelques instants à une température de — 80°.

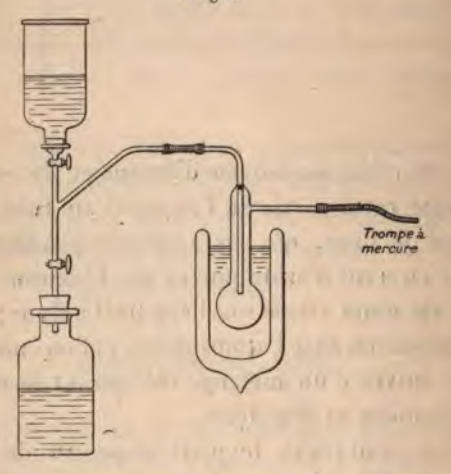
Nous avions constaté, par des expériences préalables, que le mélange de fluorure de soufre gazeux qui va se produire dans notre expérience était complètement liquéfié à cette basse température.

On fait ensuite arriver le courant du fluor que l'on

([1]) H. Moissan, *Nouvelles recherches sur le fluor* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIV, 1891, p. 224).

maintient pendant 2 heures environ. La réaction est le plus souvent terminée. Le soufre a presque totalement disparu de la nacelle, sans que cette dernière aussi bien que le tube de cuivre aient été attaqués. Dans ces conditions, le soufre s'est combiné à la presque totalité du fluor. On arrête dès lors le courant de ce dernier gaz et l'on sépare rapidement le petit serpentin de cuivre du reste de l'appareil. L'une de ses extrémités est fermée par un bouchon métallique à vis, et l'on adapte à l'autre extrémité un tube de dégagement de cuivre recourbé à angle droit, et dont la branche verticale mesure environ 80^{cm}. L'extrémité inférieure de ce tube abducteur est en fer et plonge dans une petite cuve à mercure.


Fig. 2.



On laisse ensuite le serpentin se réchauffer lentement. Le mélange de fluorures qui a été liquéfié, puis solidifié, reprend l'état gazeux, et l'on recueille le gaz qui se dégage dans des flacons de verre bien secs, en fractionnant le produit. Les premières portions qui se dégagent renferment toujours un peu d'azote.

On obtient ainsi le plus souvent environ 1^{l} de fluorures gazeux. *Ce mélange* est mis en présence d'une solution

concentrée de potasse pendant plusieurs heures. Le gaz restant est desséché par la potasse fondue. Pour purifier complètement ce composé gazeux et séparer les dernières traces d'azote, on le refroidit de nouveau vers — 80° pour le solidifier. Puis on fractionne le dégagement qui se produit lorsque le corps solide reprend l'état gazeux, et l'on élimine les premières parties, qui contiennent une petite quantité d'azote. On utilise un appareil en verre dans lequel les gaz sont déplacés par du mercure (*fig.* 2).

Propriétés du perfluorure de soufre. — Le perfluorure de soufre, qui répond à la formule SF^6, est un gaz incolore, inodore, sans saveur, incombustible et incomburant. Il se solidifie vers — 55° en une masse blanche, cristalline, qui se liquéfie et entre en ébullition à une température peu éloignée de son point de solidification. Ce gaz est très peu soluble dans l'eau, il est un peu soluble dans l'alcool bouilli et privé d'eau.

Bien qu'il soit très riche en fluor, il est assez curieux de remarquer que ce gaz est un corps le plus souvent inerte et que la plupart de ses propriétés sont comparables à celles de l'azote, et non pas à celles du chlorure de soufre.

Une solution aqueuse concentrée de potasse ne réagit pas sur ce gaz après un contact de plusieurs semaines. De même, une solution alcoolique de potasse n'a pas d'action. Il n'est pas décomposé par la potasse et le chromate de plomb en fusion; il n'est pas attaqué par l'oxyde de cuivre au rouge sombre.

Chauffé dans une cloche courbe en verre de Bohême à la température de ramollissement de ce dernier, l'hexafluorure de soufre ne subit aucune variation de volume; le verre n'est pas attaqué et le gaz restant conserve la même inertie.

Action de l'étincelle d'induction. — Pour étudier l'action d'une température plus élevée sur ce fluorure de soufre, nous l'avons soumis à l'action de l'étincelle d'induction en prenant le dispositif indiqué par M. Ber-

thelot (1). Nous utilisons pour cette expérience une bobine de Ruhmkorff capable de donner dans l'air une étincelle de 8^{cm} à 10^{cm}. Dans ces conditions, et sous l'action d'une étincelle courte et très chaude, le fluorure de soufre est partiellement décomposé. Le verre de l'éprouvette est légèrement dépoli et la surface du mercure est attaquée. L'étincelle fournit un spectre brillant donnant des raies très fortes dans le rouge, dans le vert et dans le bleu. Nous avions, au début, un volume de 17^{cm^3}. Après une expérience qui a duré 20 minutes, le volume était de 20^{cm^3},3. Le gaz renfermait, pour 100, 23,30 de gaz absorbable par l'eau, avec dépôt de silice, 44,36 de gaz absorbable par la potasse et 33,33 de gaz non décomposé.

La décomposition étant incomplète, nous avons repris cette expérience en prolongeant l'action de l'étincelle pendant 2 heures 35 minutes. La décomposition n'était pas encore totale : il restait 11,64 pour 100 de gaz inaltéré.

Action de l'hydrogène. — L'hexafluorure de soufre, mélangé d'hydrogène et chauffé dans une cloche courbe, ne subit aucune variation de volume. Le verre n'est pas dépoli, et les propriétés du gaz ne varient pas.

Si l'on répète cette expérience en soumettant ce mélange gazeux à l'étincelle d'induction, il se produit une diminution de volume qui est accompagnée de la formation d'un corps solide de couleur jaune sale qui se dépose sur le mercure et sur les parois de l'éprouvette.

Lorsque le volume ne varie plus, l'expérience a été arrêtée, et l'on a analysé le gaz restant. Ce dernier présentait tous les caractères de l'hydrogène, et sa pureté a été établie par une analyse eudiométrique.

Le corps solide, de couleur jaune, repris par l'eau s'est décomposé, a fourni un dépôt laiteux de soufre et un liquide très acide possédant les caractères analytiques de l'acide hydrofluosilicique.

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I.

Dans cette action du fluorure de soufre sur l'hydrogène sous l'action de l'étincelle d'induction, il se fait tout d'abord de l'acide fluorhydrique et de l'hydrogène sulfuré. Ces corps, en présence du verre, fournissent une série d'équilibres variables avec la température, qui conduisent à une décomposition totale en soufre, acides hydrofluosilicique et silice, décomposition produite avec une diminution constante de quatre volumes.

Action des halogènes. — Le fluor ne réagit pas sur l'hexafluorure de soufre, ce qui est logique d'après les conditions de formation de ce dernier gaz et ce qui nous démontre que nous nous trouvons bien en présence d'un corps saturé de fluor.

A la température du rouge sombre, le chlore et la vapeur d'iode sont sans action sur le perfluorure de soufre.

Action de l'oxygène. — L'oxygène ne réagit sur l'hexafluorure de soufre qu'à la température d'une forte étincelle d'induction. Dès que l'étincelle éclate dans le mélange gazeux, il se produit des flocons laineux de couleur brune. La surface du mercure est attaquée, et le volume diminue. $3^{cm^3},1$ de gaz additionnés de $20^{cm^3},9$ d'oxygène ont été soumis à l'action de l'étincelle pendant 43 minutes. Le volume gazeux restant devient égal à $17^{cm^3},5$, et il est entièrement absorbable par une solution de pyrogallate de potassium. En prenant le volume du perfluorure comme unité, les volumes gazeux ayant réagi et la contraction sont représentés par les nombres suivants :

Perfluorure.	Oxygène.	Contraction.
1^{vol}	$1^{vol},09$	$2^{vol},09$

Le corps solide est un mélange des produits de décomposition du perfluorure de soufre.

Si nous répétons cette expérience avec une étincelle

d'induction moins chaude, la réaction est différente, et il se produit un oxyfluorure de soufre gazeux se détruisant en présence de l'eau moins rapidement que le fluorure de thionyle.

Action du soufre. — A sa température de fusion, le soufre est sans action sur ce nouveau corps gazeux. Mais sa vapeur, surchauffée dans une cloche de verre, l'attaque et le volume gazeux augmente notablement. L'analyse des produits gazeux obtenus dans cette expérience, pendant des temps variables, nous a permis d'établir que le perfluorure se transformait tout d'abord en composés moins fluorés qui, à cette température, attaquaient assez rapidement le verre, en donnant du silicium et de l'acide sulfureux.

Si la durée de l'expérience est suffisante, la décomposition peut être totale; cette réaction est précieuse, car elle nous a permis d'établir la composition, en volume, du perfluorure de soufre.

Sélénium. — La vapeur de sélénium décompose le fluorure de soufre, mais la réaction n'est pas aussi nette que la précédente. Il se produit, en effet, du fluorure de silicium et un mélange d'anhydrides sélénieux et sulfureux. On peut cependant en déduire encore la quantité de fluorure de silicium produite par un volume déterminé de perfluorure de soufre.

Phosphore et arsenic. — Le phosphore et l'arsenic distillent sans altération dans le gaz perfluorure de soufre.

Bore, silicium, carbone. — Ces métalloïdes, chauffés au rouge sombre dans une atmosphère d'hexafluorure de soufre, ne réagissent pas sur ce corps.

Action des métaux. — Le sodium fond sans altération dans le gaz perfluorure de soufre, et sa surface brillante reste inattaquée. Cependant, lorsque l'on élève sa température jusqu'à son point d'ébullition, la surface du métal se recouvre d'une couche grisâtre. Enfin, lorsque la va-

peur se produit en abondance, la combinaison se déclare avec une incandescence très vive, et le gaz est rapidement absorbé.

Dans les mêmes conditions, le calcium réagit vers le rouge sombre, mais la réaction est bientôt limitée par la formation d'un composé solide à la surface du métal.

Le magnésium fournit une décomposition lente au rouge et le métal se recouvre d'un enduit blanc. Enfin, le cuivre et l'argent ne sont pas attaqués, à la température de fusion du verre, par le perfluorure de soufre.

Action de quelques composés gazeux. — A la température de ramollissement du verre de Bohême, le gaz acide chlorhydrique est sans action sur l'hexafluorure de soufre. Au contraire, le gaz hydrogène sulfuré, dans les mêmes conditions, réagit avec beaucoup plus de facilité.

Nous avons chauffé, dans une cloche courbe de verre de Bohême, $3^{cm^3},7$ de fluorure de soufre et $14^{cm^3},6$ d'hydrogène sulfuré. Sous l'action de la chaleur, le volume gazeux diminue assez rapidement. Il se dépose du soufre et il se produit des fumées blanches qui se condensent en gouttelettes incolores. Après l'expérience, il reste $4^{cm^3},7$ de gaz hydrogène sulfuré pur, renfermant une trace de fluorure de silicium. Le volume d'hydrogène sulfuré absorbé est sensiblement le triple du volume gazeux du perfluorure de soufre. La réaction peut donc être exprimée par l'équation suivante :

$$SF^6 + 3H^2S = 6HF + 4S.$$

L'acide fluorhydrique produit dans ces conditions attaque aussitôt le verre pour donner du fluorure de silicium et de l'eau, puis finalement de l'acide hydrofluosilicique

$$12HF + 3SiO^2 = 3SiF^4 + 6H^2O,$$
$$3SiF^4 + 3H^2O = 2SiF^6H^2 + SiO^3H^2.$$

Le gaz ammoniac à froid ou au rouge sombre ne se combine pas au perfluorure de soufre.

Densité de l'hexafluorure de soufre. — La densité de ce perfluorure de soufre a été déterminée au moyen de l'appareil de MM. H. Moissan et H. Gautier [1]. Cette manipulation est des plus faciles.

Nous avons pris grand soin, avant les pesées, de laisser le gaz se mettre en équilibre de température avec l'atmosphère du laboratoire. En opérant sur un gaz pur et sec, nous avons obtenu les chiffres suivants :

1.	2.	3.	4.	Théorie pour SF^6.
4,95	4,99	5,09	5,11	5,06

La moyenne est de 5,03.

Dans une série d'expériences préalables, nous avons obtenu des chiffres inférieurs à 5, lorsque le gaz contenait de l'azote ou un autre fluorure de soufre.

Analyse de l'hexafluorure de soufre. Dosage du fluor en poids. — Cette analyse nous a présenté quelques difficultés, et nous n'avons pu la réaliser qu'en décomposant tout d'abord le fluorure de soufre par la vapeur de sodium au rouge. Cette expérience se fait de la façon suivante :

On prend une cloche courbe en verre de Bohême dont la grande branche possède une longueur supérieure à 76^{cm}. On emplit cet appareil de mercure, on le retourne sur la cuve, puis on fait passer, dans la partie supérieure, un volume déterminé de perfluorure de soufre, et enfin un fragment de sodium que l'on amène à l'extrémité de la branche courbe fermée. On chauffe ensuite le sodium de façon à le porter à l'ébullition.

Lorsque la vapeur du métal alcalin est surchauffée, elle décompose, sous pression réduite, le fluorure de soufre, et l'on voit une flamme partir du sodium et parcourir une grande partie du tube. On continue à chauffer quelques

---

[1] H. Moissan et H. Gautier, *Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. V, 1895, p. 56)

minutes sans arriver cependant à une absorption complète du gaz. On coupe ensuite, sous le mercure, la partie inférieure de cette longue cloche courbe, de façon à la ramener à des dimensions qui permettent de la retourner sur le mercure pour recueillir et mesurer le gaz résiduel. Ce gaz est formé entièrement d'hexafluorure de soufre non décomposé.

Le corps solide qui résulte de l'action du sodium sur le fluorure de soufre est un mélange contenant l'excès de métal, du sulfure et du fluorure de sodium.

Cette substance, au contact de l'eau, fournit une dissolution de fluorure, de sulfure et d'alcali. Pour doser le fluor et le soufre dans ce liquide, nous avons précipité le soufre à l'état de sulfure d'argent en laissant la liqueur légèrement alcaline. L'oxyde d'argent se précipitant le dernier, il ne reste que très peu d'argent en solution et l'on enlève ce dernier par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après neutralisation par le carbonate de soude, le fluor est précipité au moyen du chlorure de calcium. Le précipité est lavé, puis calciné, enfin repris par l'acide acétique. Le fluorure, recueilli sur un filtre, est calciné puis pesé.

Nous avons obtenu ainsi les teneurs suivantes en fluor :

1.	2.	3.	Théorie pour SF^6.
78,40	78,62	79,10	78,08

Dosage du soufre en poids. — Le mélange de sulfure d'argent et d'oxyde d'argent, précipité par la soude, nous permet de doser le soufre en poids. En effet, après filtration, le filtre et son contenu sont introduits dans une fiole conique, puis traités par l'acide nitrique fumant. Le sulfure est transformé en sulfate, et l'argent est ensuite éliminé à l'état de chlorure. On chasse enfin la plus grande partie de l'acide nitrique, et le soufre est précipité à l'état

Dosage du fluor en volume. — 2° Par le sélénium.

Nous avons vu précédemment que le sélénium en vapeur agissait ainsi que le soufre sur l'hexafluorure. Il se produit, en présence du verre, du fluorure de sélénium, un fluorure de soufre moins riche en fluor, de l'anhydride sélénieux et de l'anhydride sulfureux. Ces derniers composés prennent naissance en même temps, ce qui ne permet pas le dosage du soufre. Mais les fluorures de sélénium et de soufre attaquent tous les deux le verre au rouge; nous avons pu, d'après le volume de fluorure de silicium produit, déterminer le volume de fluor de notre perfluorure de soufre.

Cette action du sélénium se produit lentement, sans incandescence, et, comme celle du soufre, elle n'est complète qu'après une chauffe très prolongée. Nous avons obtenu ainsi, pour le fluor, la proportion de 78,88 pour 100.

Analyse donnant le rapport du soufre au fluor. — La méthode analytique qui consiste à décomposer le fluorure de soufre par la vapeur de sodium est très délicate, parce que le sodium se recouvre avec la plus grande facilité d'une petite couche d'hydrate, par un contact très court avec l'air atmosphérique. Si l'on chauffe alors ce sodium en partie oxydé en présence du perfluorure de soufre, en même temps que ce dernier est partiellement décomposé, il se produit une petite quantité d'hydrogène. Il devient donc impossible de tenir compte du volume final, car la séparation du perfluorure de soufre et de l'hydrogène n'a pu être faite d'une manière exacte. Par addition d'oxygène dans l'eudiomètre, puis par détonation, une certaine partie du perfluorure est décomposée grâce à la grande quantité de chaleur produite par la réaction.

Dans ces conditions, le dosage du fluor et du soufre en poids permet encore, cependant, d'établir le rapport de ces deux corps simples, et il nous a donné les chiffres

Deuxième mélange employé.

Fluorure de silicium	$17^{cm^3},1$
Anhydride sulfureux	$4^{cm^3},1$

Nous avons ajouté à ce gaz du sulfate ferreux solide :

Volume d'anhydride sulfureux après 1 heure	$3^{cm^3},9$
» » 12 heures	$3^{cm^3},8$

Dans ces essais, tous les volumes gazeux ont été ramenés à 0° et à la pression de 760^{mm}.

Mais la décomposition du fluorure de soufre par la chaleur, en présence de la vapeur de soufre et du verre, conduisant à un équilibre final dans lequel il n'existe plus que du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux

$$\frac{2SF^6}{4 \text{ vol.}} + 3SiO^2 + S = \frac{3SiF^4}{6 \text{ vol.}} + \frac{3SO^2}{6 \text{ vol.}},$$

il est facile, à l'aide de cette séparation, de reconnaître si la contraction répond bien à la formule ci-dessus.

En effet, d'après cette équation, 4 volumes de fluorure de soufre doivent donner après l'expérience 12 volumes de gaz.

Dans trois analyses faites sur la cuve à mercure, nous avons trouvé les chiffres suivants :

	1.	2.	3.
Volume primitif....................	7,8	11,6	14,7
» après action du soufre......	22,0	33,4	42,7
Augmentation de volume calculée...	22,4	33,8	43,1
Gaz non décomposé................	0,35	0,35	0,35

ce qui vérifie bien l'équation précédente.

Par l'action d'une trace d'eau ou d'un cristal de sulfate ferreux, on a pu absorber le fluorure de silicium et mesurer ensuite le volume d'anhydride sulfureux restant,

	1.	2.	3.
Volume d'anhydride sulfureux trouvé..	11	16,5	21
Volume d'anhydride sulfureux calculé .	11,2	16,9	21,56

Dosage du fluor en volume. — 2° Par le sélénium.

Nous avons vu précédemment que le sélénium en vapeur agissait ainsi que le soufre sur l'hexafluorure. Il se produit, en présence du verre, du fluorure de sélénium, un fluorure de soufre moins riche en fluor, de l'anhydride sélénieux et de l'anhydride sulfureux. Ces derniers composés prennent naissance en même temps, ce qui ne permet pas le dosage du soufre. Mais les fluorures de sélénium et de soufre attaquent tous les deux le verre au rouge; nous avons pu, d'après le volume de fluorure de silicium produit, déterminer le volume de fluor de notre perfluorure de soufre.

Cette action du sélénium se produit lentement, sans incandescence, et, comme celle du soufre, elle n'est complète qu'après une chauffe très prolongée. Nous avons obtenu ainsi, pour le fluor, la proportion de 78,88 pour 100.

Analyse donnant le rapport du soufre au fluor. — La méthode analytique qui consiste à décomposer le fluorure de soufre par la vapeur de sodium est très délicate, parce que le sodium se recouvre avec la plus grande facilité d'une petite couche d'hydrate, par un contact très court avec l'air atmosphérique. Si l'on chauffe alors ce sodium en partie oxydé en présence du perfluorure de soufre, en même temps que ce dernier est partiellement décomposé, il se produit une petite quantité d'hydrogène. Il devient donc impossible de tenir compte du volume final, car la séparation du perfluorure de soufre et de l'hydrogène n'a pu être faite d'une manière exacte. Par addition d'oxygène dans l'eudiomètre, puis par détonation, une certaine partie du perfluorure est décomposée grâce à la grande quantité de chaleur produite par la réaction.

Dans ces conditions, le dosage du fluor et du soufre en poids permet encore, cependant, d'établir le rapport de ces deux corps simples, et il nous a donné les chiffres

suivants :

	1.	2.	Théorie.
Fluor......	78,60	77,70	78,08
Soufre.....	21,40	22,30	21,91

qui, comme les analyses précédentes, correspondent à la formule SF^6.

Conclusions. — En résumé, par l'action d'un excès de fluor sur le soufre on obtient un nouveau corps gazeux, le perfluorure de soufre, de formule SF^6. Ce gaz est un des plus lourds que nous connaissions, puisque sa densité est égale à 5,03.

Sa composition établit d'une façon très nette l'hexatomicité du soufre. Comme composé fluoré, il correspond à l'anhydride sulfurique SO^3. Mais l'inertie de ses propriétés rend son étude très intéressante. Il est assez curieux de remarquer que deux corps aussi actifs que le fluor et le soufre fournissent, en se saturant complètement, un gaz inattaquable par la potasse fondue ou par le sodium en fusion.

II. — Fluorure de sulfuryle.

Nous venons de démontrer qu'en faisant réagir un excès de fluor sur le soufre, dans un appareil de cuivre, il se formait un hexafluorure de soufre, de formule SF^6. Nous avons fait remarquer que, si cette préparation était faite dans un vase de verre, la réaction était plus compliquée, et qu'en même temps que l'hexafluorure il se produisait des oxyfluorures.

Nous avons poursuivi l'étude des oxyfluorures qui se forment dans ces conditions, et nous avons établi, dans des expériences préliminaires, que le rendement des oxyfluorures augmentait lorsque l'appareil renfermait une petite quantité d'humidité susceptible de fournir de l'oxygène.

D'autre part, nous avons remarqué que la préparation

de l'hexafluorure de soufre, lorsqu'elle est faite dans un appareil de verre, pouvait donner de 20 à 30 pour 100 de gaz absorbable par une solution aqueuse de potasse.

Nous ajouterons enfin que des proportions plus ou moins grandes de gaz fluoré, absorbable par une solution alcaline, se produisaient encore, mais d'une façon variable, dans l'action exercée par le fluor sur le chlorure de thionyle, sur le chlorure de sulfuryle et sur l'hydrogène sulfuré en présence de l'humidité ou du verre.

Si l'on considère la formule de l'hexafluorure de soufre SF^6, on reconnaît de suite que, théoriquement, il peut donner naissance à deux oxyfluorures de formule SOF^4 et SO^2F^2. Le premier de ces composés paraît se former lorsque l'on fait réagir le fluor sur le fluorure de thionyle dans une éprouvette de verre,

$$\begin{array}{ccccc} F^2 & + & SO\,F^2 & = & SO\,F^4, \\ 2\text{ vol.} & + & 2\text{ vol.} & = & 2\text{ vol.} \end{array}$$

La réaction se produit, en effet, à la température ordinaire et le fluorure de thionyle donne, dans ces conditions, son propre volume d'un nouveau gaz non absorbable par l'eau et absorbable lentement par une solution alcaline.

Mais nous indiquerons dans ce Mémoire les procédés de préparation et les propriétés de l'oxyfluorure de cette série répondant à la formule SO^2F^2.

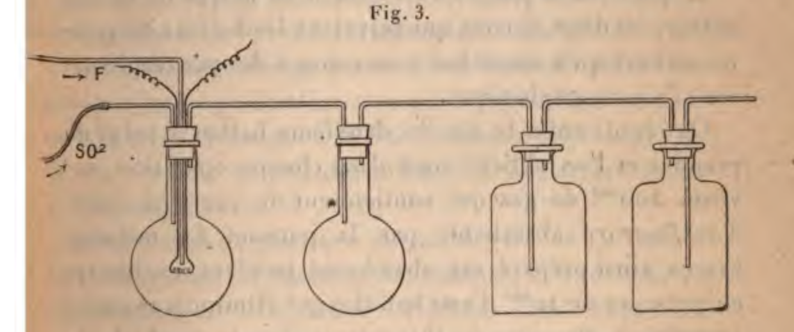
Préparation. — 1° Nous avons utilisé, pour obtenir ce nouveau composé, la réaction que fournit le fluor en présence d'anhydride sulfureux dans un appareil de verre.

L'action du fluor sur le gaz sulfureux est assez différente suivant les conditions de l'expérience. Lorsque l'on fait arriver quelques bulles d'anhydride sulfureux dans une éprouvette de verre remplie de fluor, la combinaison est violente; elle se produit avec explosion, et une grande partie du gaz est rejetée hors de l'éprouvette. Dans ces conditions il se forme un mélange de fluorure de thionyle,

d'oxygène et d'une petite quantité d'un oxyfluorure non absorbable par l'eau et décomposable par une solution alcaline. Au contraire, si nous faisons arriver un courant de fluor dans une atmosphère de gaz sulfureux, il ne se produit pas de réaction immédiate; mais, dès que la teneur en fluor atteint dans le mélange une certaine limite, il se fait une explosion violente et l'appareil est brisé. Si l'on détermine, en élevant la température, la combinaison continue du fluor et de l'acide sulfureux, la réaction se poursuit tranquillement et l'on obtient surtout le composé SO^2F^2.

L'appareil (*fig.* 3) était formé de deux ballons de 250^{cm^3}

Fig. 3.



placés à la suite l'un de l'autre et mis en communication avec deux flacons de verre de même capacité. Les deux ballons portaient deux tubes de verre recourbés à angle droit et donnant passage au courant gazeux. Le premier ballon possédait, en outre, un troisième tube destiné à l'arrivée du fluor et, à l'extrémité de ce tube, nous avions disposé un fil de platine porté à l'incandescence par un faible courant électrique. Cet artifice nous permettait d'amorcer la combinaison au moyen d'une élévation de température dès le début du dégagement du fluor. Lorsque l'appareil était bien sec, on déplaçait l'air qui le remplissait par un courant d'anhydride sulfureux, pen-

dant environ 2 heures. Enfin, on faisait arriver par le tube de verre un courant continu de fluor. Ce dernier gaz prenait feu dans l'atmosphère d'acide sulfureux, grâce au fil de platine porté au rouge, et la réaction se poursuivait ensuite, le fluor continuant à brûler dans l'acide sulfureux avec une flamme blafarde.

En même temps, une matière blanche facilement fusible se déposait sur les parois du ballon en gouttelettes huileuses. Lorsque la préparation était terminée, on scellait de suite les trois tubes abducteurs du premier ballon. On portait ce dernier sur la cuve à mercure et le gaz était recueilli dans une éprouvette de verre.

L'opération se poursuivait ensuite au moyen du second ballon, les deux flacons qui suivaient les ballons de verre ne servant qu'à empêcher tout contact des gaz réagissant avec l'air atmosphérique.

On réunit enfin le gaz du deuxième ballon à celui du premier et l'on obtient ainsi dans chaque opération environ 500^{cm^3} de gaz qui contiennent de 250^{cm^3} à 300^{cm^3} d'oxyfluorure absorbable par la potasse. Le mélange gazeux ainsi préparé est abandonné pendant 12 heures en présence de 10^{cm^3} d'eau bouillie qui élimine une petite quantité de fluorure de thionyle et l'excès d'anhydride sulfureux. On lave ensuite à l'eau bouillie et le gaz restant doit être complètement inodore.

Il renferme une certaine quantité d'oxygène qui provient, d'une part, de la formation de fluorure de thionyle et, d'autre part, de la décomposition par la chaleur d'un petit volume de gaz sulfureux.

Le gaz est ensuite séché par du fluorure de potassium fondu, puis liquéfié à — 80° dans un appareil de verre relié à une pompe à mercure pour le séparer de l'oxygène qui reste gazeux.

Lorsque la liquéfaction est complète, on fait un vide partiel dans l'appareil, puis on laisse la température s'élever et l'on recueille un gaz entièrement absorbable

dans une solution aqueuse de potasse et bouillant à une température constante de — 52°.

2° On peut encore préparer cet oxyfluorure en faisant arriver un courant de gaz fluor dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré humide. Le fluor prend feu de suite dans l'hydrogène sulfuré sans qu'on ait besoin d'employer l'artifice du fil de platine porté au rouge. Il se produit une flamme bleue très chaude, et l'on recueille après l'expérience un mélange complexe d'hydrogène sulfuré, de fluorure de silicium, d'hexafluorure de soufre, de fluorure de thionyle et du nouvel oxyfluorure. Ce dernier gaz est séparé par des lavages à l'eau, par un traitement avec une solution de sulfate de cuivre, puis, après dessiccation, il est liquéfié à — 80° et enfin fractionné dans le vide.

3° Le même mélange gazeux peut s'obtenir en décomposant l'hydrogène sulfuré sec par le fluor dans un appareil de verre. L'oxygène de l'oxyfluorure est fourni dans ce cas par l'eau qui résulte de l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre.

Propriétés du fluorure de sulfuryle. — Le fluorure de sulfuryle est un gaz incolore, inodore, se liquéfiant à la température de — 52° et se solidifiant dans l'oxygène liquide. Son point de fusion est de — 120°.

A cette dernière température sa tension est de 65^{mm}, et à —80° elle égale 241^{mm}. La détermination de sa densité, à la température de +15°, nous a donné les chiffres suivants :

1.	2.	3.	4.	5.	Théorie pour SO^2F^2.
3,54	3,53	3,57	3,56	3,55	3,53

Ce gaz est sans action chimique sur l'eau même en tube scellé à la température de + 150°. L'eau en dissout environ un dixième de son volume à + 9°. L'alcool à la même température en dissout environ 3^{vol}. Il est insoluble dans l'acide sulfurique à 66°. Ce gaz appartient bien à la série de l'hexafluorure de soufre, car il pos-

sède, comme lui, une grande stabilité. Non décomposable par l'eau à la température ordinaire, il est lentement absorbable par une solution aqueuse et plus rapidement par une solution alcoolique de potasse. Il est très lentement absorbé par l'eau de chaux et l'eau de baryte.

La potasse aqueuse ou alcoolique décompose ce gaz d'après la réaction suivante :

$$SO^2F^2 + 4KOH = SO^4K^2 + 2KF + 2H^2O.$$

Cette réaction a été vérifiée par plusieurs analyses.

Chauffé dans une cloche courbe en verre de Bohême, il ne produit aucune réaction avant la température du rouge sombre. Si l'on chauffe davantage, le verre s'attaque lentement, et enfin, au point de ramollissement du verre de Bohême, la réaction devient plus nette, le volume diminue, il se produit du fluorure de silicium et, grâce à l'oxygène du verre, de l'anhydride sulfurique

$$2SO^2F^2 + SiO^2 = SiF^4 + 2SO^3.$$

Nous ajouterons que cette réaction est complexe, et qu'il se produit, en même temps, une petite quantité d'anhydride sulfureux.

Action de l'hydrogène. — En présence d'un excès d'hydrogène, le fluorure de sulfuryle, chauffé dans une cloche courbe, attaque le verre et fournit, dès le rouge sombre, un corps solide blanc qui a donné au contact de l'eau les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. La réaction est identique avec l'étincelle d'induction.

Action du fluor. — Nous avons fait réagir sur le fluorure de sulfuryle du fluor bien exempt d'acide fluorhydrique qui n'attaquait pas le verre à la température ordinaire. Après 2 heures de contact sur la cuve à mercure, le volume n'avait pas changé, et les propriétés du fluorure de sulfuryle étaient restées constantes. Nous avons pris alors un volume déterminé de $2^{cm^3},75$ de fluorure de sul-

furyle que nous avons placé dans une cloche courbe de verre de Bohême, et que nous avons additionné de 12^{cm^3} de gaz fluor. On a chauffé ensuite lentement jusqu'à la température de 200° la partie courbe de la cloche, et l'on s'est arrêté dès qu'une légère irisation s'est produite à la surface intérieure du verre. En agitant ensuite, après refroidissement avec du mercure, le fluor a été absorbé et il nous est resté $2^{cm^3},75$ d'un gaz présentant toutes les propriétés du fluorure de sulfuryle. Le fluor est donc sans action sur ce nouveau composé.

Action de l'oxygène. — Il ne se produit aucune réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'oxygène à la température de ramollissement du verre. Si l'on fait passer pendant 1 heure des étincelles d'induction dans un mélange de 1^{vol} de fluorure de sulfuryle et de 2^{vol} d'oxygène, il ne se fait qu'une très légère décomposition avec production d'une très petite quantité de fluorure de silicium. La plus grande partie du gaz reste inaltérée. Sur $4^{cm^3},9$, après 1 heure 30 minutes d'expérience, il n'y a eu de décomposé que $0^{cm^3},6$ de gaz fluorure de sulfuryle.

Action du soufre. — Le soufre réagit sur le fluorure de sulfuryle au rouge naissant. L'expérience a été faite dans une cloche courbe, et après 30 minutes de chauffe on constate que le volume a augmenté. Il reste après l'expérience un mélange de gaz fluorure de silicium et anhydride sulfureux. En partant d'un volume de $3^{cm^3},2$, nous avons trouvé $4^{cm^3},6$ d'acide sulfureux et $1^{cm^3},6$ de fluorure de silicium.

D'après la réaction suivante,

$$2SO^2F^2 + SiO^2 + S = 3SO^2 + SiF^4,$$

nous aurions dû trouver théoriquement : acide sulfureux $4^{cm^3},8$ et fluorure de silicium $1^{cm^3},6$.

Ces chiffres sont assez voisins pour vérifier en volume la formule SO^2F^2 du fluorure de sulfuryle.

Sélénium. — La décomposition du fluorure de sulfuryle se produit à une température plus basse que la précédente; elle vérifie de même la composition du fluorure de sulfuryle par la réaction suivante :

$$2SO^2F^2 + SiO^2 + Se = SeO^2 + 2SO^2 + SiF^4.$$

Phosphore et arsenic. — Le phosphore et l'arsenic peuvent être distillés dans le gaz fluorure de sulfuryle sans produire aucune réaction.

Silicium. — Ce métalloïde réagit lentement au rouge sombre sur le fluorure de sulfuryle. Il se produit du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux. Après 1 heure de chauffe, la réaction est incomplète.

Bore, carbone. — Ces corps simples, au rouge sombre, ne décomposent pas le fluorure de sulfuryle.

Action des métaux. — Le sodium peut être fondu dans le gaz fluorure de sulfuryle sans produire aucune réaction. Mais, pour peu qu'on élève la température, une absorption totale se produit. Nous avons utilisé cette réaction pour doser le soufre et le fluor dans ce nouveau corps gazeux.

Le calcium chauffé au-dessous du rouge se combine au fluorure de sulfuryle avec incandescence; il se forme une masse grise contenant du sulfure de calcium, et un résidu insoluble dans l'eau renfermant tout à la fois du fluor, du soufre et du calcium.

Lorsque l'on chauffe du magnésium dur dans une cloche courbe de verre de Bohême remplie de fluorure de sulfuryle, la réduction du verre par le magnésium se produit avant l'attaque du fluorure.

Le fer n'a pas d'action au rouge sombre.

Action de quelques composés gazeux. — Au rouge sombre, le gaz acide chlorhydrique est sans action sur le fluorure de sulfuryle. Au contraire, l'hydrogène sulfuré réagit assez rapidement à la même température, en pro-

duisant un dépôt de soufre et une diminution du volume total.

Le gaz ammoniac, qui ne se combine pas à l'hexafluorure de soufre, se combine au contraire lentement, à la température ordinaire, au fluorure de sulfuryle. Il se produit une matière blanche, solide, soluble dans l'eau, dont la formule, d'après le volume du gaz absorbé, serait $SO^2F^2 5AzH^3$ (T. 15° — H. 760).

Analyse du fluorure de sulfuryle. — Pour faire l'analyse de ce nouveau corps gazeux, nous avons utilisé la propriété que possède la vapeur de sodium de décomposer cet oxyfluorure en donnant un mélange solide de sulfure et de fluorure alcalins.

Un volume déterminé de gaz est introduit dans une cloche courbe en verre de Bohême, dont la grande branche mesure $0^m,80$. On fait arriver ensuite un morceau de sodium dans la partie courbée, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'absorption du gaz soit complète.

On laisse refroidir, on constate alors que la hauteur du mercure dans la grande branche de la cloche courbe est sensiblement égale à la pression atmosphérique, ce qui démontre que l'absorption du gaz a été totale. On laisse alors rentrer l'air avec précaution, et il ne reste plus ensuite qu'à doser le soufre et le fluor, dans le produit fondu, mélangé d'un excès de sodium qui reste dans la partie courbe de la cloche.

L'extrémité du tube renfermant ce mélange est coupée, et l'on projette les fragments dans une solution aqueuse de nitrate d'argent. Il se produit aussitôt un précipité de sulfure d'argent et d'oxyde d'argent, en même temps que des fluorures d'argent et de sodium entrent en solution. On filtre. La partie liquide sert à doser le fluor; le précipité permet de déterminer le soufre.

Dosage du soufre. — Le précipité (mélange d'oxyde et de sulfure) est traité par un excès d'eau de brome, afin

d'oxyder le soufre et d'amener l'argent à l'état de bromure insoluble. On filtre et l'on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum.

Dosage du fluor. — Le fluor est dosé à l'état de fluorure de calcium dans le liquide filtré obtenu précédemment.

Pour cela, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute dans la liqueur filtrée du carbonate de soude en léger excès et du chlorure de calcium. Il se produit un précipité de fluorure de calcium et l'on termine le dosage comme à l'ordinaire.

Dans les eaux de filtration, on constate presque toujours la présence d'une très petite quantité de soufre provenant de l'oxydation superficielle du sulfure de sodium pendant la première partie de l'analyse.

On précipite ce soufre à l'état de sulfate de baryum, et l'on ajoute ce nouveau poids à celui qui a été trouvé précédemment.

	1.	2.	Théorie pour SO^2F^2.
Soufre.........	31,73	30,96	31,37
Fluor	36,87	»	37,26
Oxygène.......	»	»	31,37

Ainsi que nous venons de l'expliquer, nous avons donné tout d'abord la préférence à cette décomposition au rouge du fluorure de sulfuryle par la vapeur de sodium, afin d'éviter la formation de composés fluosulfurés qui auraient pu ne pas nous donner tout le soufre sous forme d'acide sulfurique.

Mais ces premiers résultats out été vérifiés par une autre méthode. Nous absorbons un volume déterminé de fluorure de sulfuryle par une solution alcoolique de potasse. Après avoir chassé l'alcool, on précipitait le soufre à l'état de sulfate de baryte en liqueur acide. Le fluor était dosé par le procédé précédent, dans le liquide

filtré. On s'assurait ensuite que le précipité de sulfate de baryum ne renfermait pas de fluor.

Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	Théorie pour SO^2F^2.
Soufre.........	31,86	31,60	31,37
Fluor..........	37,42	36,98	37,26

III. — Fluorure de thionyle.

Dans les essais préliminaires que nous avons poursuivis sur l'action du fluor sur le soufre, nous avions reconnu qu'en opérant la combinaison de ces deux corps simples dans un vase de verre il se formait un mélange de fluorures et d'oxyfluorures de soufre parmi lesquels se rencontrait le fluorure de thionyle, de formule SOF^2.

Il suffisait, en effet, de faire passer le mélange gazeux dans un petit récipient de verre, refroidi à —80° pour entraîner le fluorure de silicium, qui ne peut se liquéfier à cette température, et obtenir les fluorures de soufre à l'état liquide ou solide. En laissant ensuite le récipient revenir à la température ordinaire, les différents liquides reprenaient successivement l'état gazeux, et l'on procédait ainsi à un véritable fractionnement. On rencontrait, dans les portions les moins volatiles, le fluorure de thionyle, dont nous indiquons ici les procédés de préparation et les propriétés.

Nous rappellerons tout d'abord que ce composé a été signalé, il y a quelques années, par M. Meslans [1] dans une séance de la Société chimique de Nancy. Ce savant a indiqué que ce gaz pouvait se produire par l'action de certains fluorures métalliques et particulièrement du fluorure de zinc sur le fluorure de thionyle. Cette étude n'a pas été poursuivie par M. Meslans.

---

[1] MESLANS, *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 391.

PRÉPARATION DU FLUORURE DE THIONYLE.

1° *Action du fluor sur le chlorure de thionyle.* — Nous avons réalisé cette action du fluor sur le chlorure de thionyle de la façon suivante : le tube à dégagement, en platine, de l'appareil à fluor est courbé à angle droit et pénètre dans un tube à essai en verre dont l'orifice a été étiré de manière à en assurer la fermeture hermétique en le soudant directement sur le tube métallique. Ce petit appareil contient 2^{cm^3} à 3^{cm^3} de chlorure de thionyle. Il est plongé dans un récipient rempli d'acétone dans lequel on peut projeter de l'anhydride carbonique solide de façon à maintenir sa température à quelques degrés au-dessous de 0°. Ce tube à essai est relié par une tubulure latérale avec un ballon à distiller de 30^{cm^3} entouré, lui aussi, d'un mélange d'acide carbonique et d'acétone à une température de — 80°. Il est destiné à retenir le fluorure de thionyle liquéfié. La tubulure de ce ballon est recourbée et sert de tube abducteur. Un robinet à trois voies, placé sur son parcours, permet de mettre l'appareil en communication soit avec l'atmosphère, soit avec un générateur d'azote pur et sec.

On commence par remplir l'appareil de gaz azote, puis on soude le tube à essai au tube de platine qui amène le fluor. Enfin, on établit la communication de l'appareil avec l'atmosphère. Dès que le fluor arrive par le tube métallique à la surface du chlorure de thionyle, il se produit une flamme bleue très pâle. De l'anhydride carbonique est projeté alors dans l'acétone afin d'éviter toute élévation de température qui déterminerait l'attaque du verre.

L'expérience demande 1 heure à 1 heure 30 minutes, et l'on sépare ensuite, au moyen de la flamme du chalumeau, le petit ballon dans lequel le gaz a été liquéfié.

Le tube abducteur est alors coupé par un trait de lime.

et l'on en plonge l'extrémité dans une cuve à mercure. On laisse enfin la température s'élever lentement et l'on recueille le gaz qui se dégage entre — 30° et — 40°, en ayant soin de laisser perdre les premières portions.

Le gaz que l'on obtient dans cette préparation n'est pas pur ; il renferme une petite quantité de chlore que l'on élimine par agitation avec du mercure, mais il contient aussi un oxyfluorure de soufre inabsorbable par l'eau et qui est beaucoup plus volatil. Ce dernier peut être éliminé par une série de liquéfactions, puis de distillations fractionnées analogues à celles que nous venons de décrire. L'existence d'un autre oxyfluorure et celle du chlore libre établissent que l'action du fluor sur le chlorure de thionyle est plus compliquée qu'on ne l'aurait supposé tout d'abord. En même temps que la réaction principale, qui donne naissance au fluorure de thionyle, il se produit un certain nombre de réactions secondaires plus ou moins complexes. Ces expériences nous ont fait préférer le mode suivant de préparation.

2° *Action du fluorure d'arsenic sur le chlorure de thionyle.* — Le chlorure de thionyle pur et récemment rectifié peut être mélangé au trifluorure d'arsenic bien privé d'eau sans donner naissance, tout d'abord, à aucune réaction. Mais, à la température ordinaire du laboratoire, après quelques minutes de contact, le mélange s'échauffe et il se produit un abondant dégagement gazeux. Il se fait une double décomposition avec formation de fluorure d'arsenic et de chlorure de thionyle.

Voici comment l'expérience est disposée : on fait un mélange de 26g,4 de fluorure d'arsenic et de 35g,7 de chlorure de thionyle, répondant à l'équation suivante :

$$2\,AsF^3 + 3\,SOCl^2 = 3\,SOF^2 + 2\,AsCl^3.$$

Ce mélange est rapidement introduit dans des tubes en verre de Bohême de 20mm de diamètre, fermés à leur extrémité. Chaque tube peut contenir environ 2cm³ du mélange.

La partie inférieure de ces tubes est aussitôt refroidie pour empêcher la réaction de se produire, puis ils sont étirés et scellés à la lampe. Ces tubes sont ensuite maintenus pendant 30 minutes à plus de 100°. Après refroidissement complet, le tube est amené à une température de — 80° pour liquéfier le fluorure de thionyle. On sépare la partie étirée par un trait de lime et l'on adapte un tube à dégagement qui se rend sur la cuve à mercure. Dès que la température du tube arrive aux environs de — 35°, le fluorure de thionyle se produit en abondance. Les dernières portions du gaz se dégagent plus lentement, à cause de la solubilité du fluorure de thionyle dans le chlorure d'arsenic.

Le gaz recueilli renferme une petite quantité de fluorure d'arsenic ou de chlorure de thionyle. On enlève ces impuretés en le faisant passer dans un petit serpentin de verre refroidi à — 23° (ébullition tranquille du chlorure de méthyle) et, si cela est nécessaire, au moyen d'une nouvelle liquéfaction.

Un certain nombre de fluorures métalliques réagissent de même sur le chlorure de thionyle en donnant le nouveau gaz fluorure de thionyle et un chlorure métallique. Mais, dans la plupart de ces doubles réactions, la décomposition se produit à une température assez élevée pour que le silicium du verre intervienne en produisant, comme nous l'expliquerons plus loin, un mélange de fluorure de silicium, d'anhydride sulfureux et d'oxyfluorure de soufre. Si l'on opère dans des vases métalliques, ces derniers sont rapidement attaqués et l'on n'obtient que fort peu de gaz. Au contraire, la préparation par le fluorure d'arsenic nous a donné de très bons rendements.

Propriétés. — Le fluorure de thionyle est un gaz incolore, fumant légèrement à l'air humide, d'une odeur suffocante aussi désagréable que celle de l'oxychlorure de carbone. Son point d'ébullition est voisin de — 32°; sa densité a été déterminée au moyen de l'appareil de

MM. Moissan et Gautier. Trois déterminations faites sur des échantillons différents nous ont donné les chiffres suivants :

1.	2.	3.	Théorie.
3,04	2,90	2,88	2,97

Il est soluble dans le chlorure d'arsenic, dans l'éther, dans l'essence de térébenthine et dans la benzine.

La moyenne de ces expériences fournit le chiffre 2,93.

L'action d'une étincelle d'induction très chaude sur le fluorure de thionyle est assez curieuse. Avant que la paroi de verre ait eu le temps de s'échauffer, on voit nettement la surface du mercure se ternir avec rapidité. En même temps le verre se dépolit, et il ne tarde pas à se produire du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux. Lorsque l'étincelle a passé pendant 30 minutes, la décomposition est encore incomplète. Sous l'action de l'étincelle, il y a eu d'abord dissociation de l'oxyfluorure de soufre, mise en liberté d'une petite quantité de fluor, puis formation de fluorure de silicium, dès que le verre intervient dans la réaction.

Si nous chauffons le fluorure de thionyle dans une cloche courbe en verre, la réaction est différente. Si le gaz et le verre sont bien privés d'humidité, la décomposition ne se produit pas avant 400°. Une trace d'eau peut, comme cela arrive souvent, abaisser la température de la décomposition. Lorsque cette décomposition se produit, il se fait du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux sans que la surface du mercure soit ternie. La réaction peut être totale, mais il est nécessaire de chauffer très longtemps; elle nous a servi, ainsi que nous le verrons plus loin, à établir la composition en volume du fluorure de thionyle. Elle est représentée par la formule suivante :

$$\underset{4^{vol}}{2SOF^2} + SiO^2 = \underset{2^{vol}}{SiF^4} + \underset{4^{vol}}{2SO^2}.$$

L'hydrogène ne paraît pas réagir sur le fluorure de thio-

nyle au-dessous de la température de décomposition du gaz dans le verre.

Si l'on chauffe un mélange d'hydrogène et de fluorure de thionyle dans une cloche courbe, le volume gazeux augmente dès que l'attaque du verre se produit. Il diminue ensuite aussitôt que l'on atteint la température de ramollissement du verre. Il se dépose alors, sur les parois de la cloche courbe, du soufre, puis des gouttelettes d'un liquide incolore et très acide. Le gaz restant contient du fluorure de silicium et de l'hydrogène sulfuré. En un mot, l'hydrogène a réagi sur l'acide sulfureux produit dans la décomposition du fluorure de thionyle par le verre. Il a donné naissance à du soufre, de l'hydrogène sulfuré et de l'eau. Cette dernière, agissant sur le fluorure de silicium, a produit une petite quantité d'acide hydrofluosilicique, ce qui explique la complexité du mélange final produit dans cette réaction.

Sous l'influence de l'étincelle, l'action de l'hydrogène sur le fluorure de thionyle est identique à la précédente, mais elle se produit beaucoup plus facilement. Il se fait d'abondantes fumées blanches et un dépôt de soufre, et l'on constate, dans le gaz, la présence de l'hydrogène sulfuré et du fluorure de silicium. On sait d'ailleurs combien ces réactions données par l'étincelle d'induction sont complexes, et M. Berthelot vient d'en fournir un nouvel exemple dans ses *Recherches sur la formation de l'acide azotique pendant les combustions* (1).

L'oxygène est sans action sur le fluorure de thionyle, lorsque l'on chauffe le mélange des deux gaz dans une cloche courbe de verre. L'oxyfluorure se décompose comme s'il était seul. Il n'en est plus de même lorsque l'on fait agir l'étincelle d'induction sur un mélange d'oxygène et de fluorure de thionyle. Si la température n'est pas trop élevée, il se produit une certaine quantité d'un nouvel

(1) Berthelot, *Comptes rendus,* t. CXXX, p. 1345.

oxyfluorure de soufre inabsorbable par l'eau et absorbable par la potasse. Enfin, avec une étincelle très faible, il se produit un mélange d'anhydride sulfureux et de fluorure de silicium.

Le soufre et le phosphore ne réagissent pas sur le fluorure de thionyle à une température de 500°.

Le sodium le décompose vers son point de fusion et l'absorption du gaz est complète. La réaction est identique avec l'étain; seulement, le fluorure d'étain fondu attaquant le verre, il se produit une petite quantité de gaz fluorure de silicium.

L'eau décompose le fluorure de thionyle assez lentement à la température ordinaire. Cette décomposition est activée par l'agitation. Il se produit de l'acide sulfureux et de l'acide fluorhydrique d'après l'équation suivante :

$$SOF^2 + H^2O = SO^2 + 2HF.$$

Un gaz inerte ralentit beaucoup cette réaction.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas à froid sur le fluorure de thionyle, mais à chaud il se produit du soufre, de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Le gaz ammoniac fournit avec le fluorure de thionyle une réaction assez complexe. Au contact d'une petite quantité d'ammoniac, il se produit une matière solide d'un jaune orangé qui tapisse tout le tube et dont la quantité augmente par des additions successives d'ammoniac. Si l'on continue l'addition de ce dernier gaz, l'absorption devient plus rapide et la teinte du composé orangé disparaît peu à peu. Finalement, le produit est blanc. La première phase de la réaction a lieu avec une fixation de $5AzH^3$ pour $2SOF^2$. La seconde se produit lorsque l'on a $7AzH^3$ pour $2SOF^2$. Le produit blanc final est décomposable par l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz sulfureux et dépôt de soufre.

Le gaz acide chlorhydrique réagit à froid sur le fluorure

de thionyle et le mélange gazeux, qui diminue lentement, ne tarde pas à attaquer le mercure.

Analyse. — 1° L'action de la chaleur sur le fluorure de thionyle en présence du verre permet d'établir la composition de ce gaz en volume. En effet, 4^{vol} de SOF^2 doivent donner 4^{vol} de SO^2 et 2^{vol} de SiF^4.

	Volume de gaz.	SiF^4.	SO^2.
Trouvé...........	6,8	3,1	6,1
Calculé...........	»	3,3	6,3

2° On a traité un volume déterminé de fluorure de thionyle par l'eau. Lorsque l'absorption est complète, le liquide est traité par une solution titrée d'iode qui permet de doser le soufre. Dans le liquide ainsi obtenu, on précipite le fluor sous forme de fluorure de calcium. Ce dernier se dépose en même temps qu'une certaine quantité de sulfate de calcium. Le mélange est desséché, pesé, puis converti entièrement en sulfate, ce qui permet de déterminer le fluor :

	1.	2.	Théorie.
Fluor.........	44,10	44,40	44,1
Soufre........	36,30	36,85	37,1

3° Pour vérifier les analyses précédentes, on a disposé dans un tube de verre deux ampoules renfermant des poids exactement déterminés de fluorure d'arsenic et de chlorure de thionyle, ce dernier étant en excès par rapport à la formule de double décomposition.

Le tube a été scellé, puis les ampoules ont été cassées par agitation; l'extrémité inférieure du tube a été ensuite abandonnée pendant 12 heures, à la température de 100°. Après refroidissement à — 80°, le tube a été ouvert et le gaz produit a été recueilli à l'aide de la trompe à mercure. Volume de gaz : 214^{cm^3}; absorbable par l'eau : 193^{cm^3} ($H = 764$, $T = 17$). Le volume à 0° et à 760^{mm} est

de $182^{cm^3},63$. La quantité de gaz exigée par l'équation précédente serait 176^{cm^3}. Cette expérience, qui a été répétée deux fois, établit donc l'exactitude de l'équation indiquée ci-dessus et vérifie la formule du fluorure de thionyle.

Conclusions.

En résumé, nous avons pu préparer et étudier trois nouveaux composés gazeux du fluor et du soufre : l'hexafluorure SF^6, le fluorure de sulfuryle SO^2F^2 et le fluorure de thionyle SOF^2.

Le plus curieux de ces trois composés est l'hexafluorure, dont la grande stabilité ne pouvait être prévue.

Ce nouveau fluorure de soufre est totalement différent des chlorures de soufre que nous connaissions ; il démontre une fois de plus qu'en chimie il est bon de se défier des analogies et que le fluor, tout en appartenant à la famille des halogènes, possède un caractère bien spécial qui lui permet souvent de fournir des combinaisons inattendues.

Le premier oxyfluorure que nous avons obtenu appartient à la série de l'hexafluorure de soufre. Il en possède la grande stabilité, et par son peu d'affinité il peut lui être comparé. Sa formule, déduite de sa densité, de son analyse et de ses réactions, est SO^2F^2. On peut donc le considérer comme l'hexafluorure SF^6, dans lequel le fluor est remplacé par de l'oxygène. Par sa formule, il semble correspondre au composé déjà connu, le chlorure de sulfuryle. En réalité, le groupement sulfuryle, s'il existe dans ce nouveau gaz, fait partie d'une molécule beaucoup plus stable dans laquelle les réactions ne permettent pas de le mettre en évidence.

Nous rappellerons aussi que le fluorure de thionyle, nouveau corps gazeux que nous avons préparé et étudié, n'a que sa formule qui soit comparable au chlorure de thionyle. L'ensemble de ses propriétés l'en différencie com-

plètement. De telle sorte que ces expériences établissent bien que, si le fluor est incontestablement en tête de la famille des halogènes, il est un peu en retrait, avec des propriétés spéciales et caractéristiques qui l'éloignent légèrement du chlore et en même temps le rapprochent de l'oxygène.

SUR LA BOBINE D'INDUCTION;

Par Lord RAYLEIGH.

(Extrait du *Philosophical Magazine*, 6e série, t. II.)
Mémoire traduit de l'anglais par M. Eugène Bloch.

Plusieurs travaux de valeur ont été récemment publiés sur ce sujet par Oberbeck [1], Walter [2], Mizuno [3], Beattie [4] et Klingelfuss [5]; néanmoins, il est difficile de dire que l'on comprenne bien le fonctionnement de l'instrument. On trouvera peut-être la meilleure preuve de cette assertion dans le fait qu'il n'existe, à ma connaissance, aucun calcul *a priori* permettant de déterminer, d'après les données de la construction et la valeur du courant primaire, même l'ordre de grandeur de la longueur de l'étincelle secondaire. J'ai à peine besoin de dire que je parle ici (et dans toute cette Communication) d'une bobine d'induction actionnée par la *rupture* du circuit primaire, et non d'un transformateur dans lequel le circuit primaire, toujours fermé, est alimenté par un courant alternatif variant d'une manière continue.

Les complications que présente une bobine actuelle dépendent, ou peuvent dépendre de plusieurs causes. Parmi elles nous pouvons citer l'écart entre le fonctionnement

---

(1) *Wied. Ann.*, t. LXII, 1897, p. 109; t. LXIV, 1898, p. 193.
(2) *Wied. Ann.*, t. LXII, 1897, p. 300; t. LXVI, 1898, p. 623.
(3) *Phil. Mag.*, t. VL, 1898, p. 447.
(4) *Phil. Mag.*, t. L, 1900, p. 139.
(5) *Wied. Ann.*, t. LI, 1901, p. 837.

théorique du fer et son fonctionnement réel, écart dû soit aux courants d'induction dans le fer, soit à un manque de proportionnalité entre l'aimantation et la force magnétisante. Une seconde et très importante complication a son origine dans le mode de rupture : celle-ci prend en général trop de temps, ou au moins s'écarte trop de l'idéal d'une suppression instantanée du courant primaire. Une troisième complication provient de la *capacité* du secondaire, par suite de laquelle le courant n'a pas besoin d'être égal sur toute la longueur, même à un instant donné. Si nous négligeons ces complications, en traitant la rupture comme instantanée, le fer comme un fer idéal, et le secondaire comme fermé et dénué de capacité, la théorie, telle que l'a développée Maxwell ([1]), est très simple. Avec sa notation, si l'on désigne par x, y les courants primaire et secondaire, par L, M, N les coefficients d'induction propre et d'induction mutuelle, l'énergie du champ est

$$\frac{1}{2}\mathrm{L}x^2 + \mathrm{M}xy + \frac{1}{2}\mathrm{N}y^2. \tag{1}$$

Si c est le courant primaire avant la rupture, le courant secondaire au temps t après la rupture a pour expression

$$y = c\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{N}}e^{-\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{N}}t}, \tag{2}$$

S étant la résistance du circuit secondaire. Le courant a pour valeur initiale $c\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{N}}$ et disparaît graduellement.

La formation de ce courant initial se comprend mieux à la lumière d'un théorème de lord Kelvin, comme je l'ai expliqué dans un Travail antérieur ([2]). A cet effet il est

---

([1]) *Le champ électromagnétique* (*Phil. Trans.*, 1864; *Travaux scientifiques de Maxwell,* t. I, p. 546).

([2]) Sur quelques phénomènes électromagnétiques considérés dans leurs rapports avec la théorie dynamique. *Phil. Mag.*, t. XXXVIII, 1869, p. 1; *Travaux scientifiques,* t. I, p. 6.

plus commode de considérer le phénomène inverse, c'est-à-dire l'*établissement* instantané d'un courant primaire c. Le théorème apprend que, sous la condition $x = c$, l'énergie cinétique (1) devient un minimum; de sorte que

$$Mc + Ny = 0$$

donne le courant secondaire initial. Dans le cas de la *rupture*, il n'y a qu'à changer le signe de y.

Immédiatement *après* la rupture, quand $x = 0$ et quand y a la valeur ci-dessus, l'énergie cinétique est

$$\frac{1}{2} Ny^2 \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2} \frac{M^2c^2}{N}.$$

Immédiatement *avant* la rupture, l'énergie cinétique est $\frac{1}{2}Lc^2$, de sorte que la perte d'énergie à la rupture, ou bien l'énergie de l'étincelle primaire est

$$\frac{1}{2} c^2 \frac{LN - M^2}{N}; \tag{3}$$

elle disparaît quand les circuits primaire et secondaire sont enroulés au contact l'un de l'autre, c'est-à-dire quand il n'y a pas de fuite magnétique.

Si nous conservons les hypothèses relatives au fonctionnement du fer et à la soudaineté de la rupture, on peut admettre que le courant secondaire calculé précédemment est formé instantanément, même quand le circuit secondaire n'est pas fermé. Ceci se voit le plus facilement quand un condensateur, tel qu'une bouteille de Leyde, est relié aux bornes du secondaire. Même quand il n'y a pas de bouteille, la capacité propre du secondaire agit dans le même sens et permet au courant de se former. Qu'elle soit ou non due en partie à une bouteille de Leyde, il sera commode pour l'instant de regarder la capacité comme associée aux extrémités seules du fil secondaire. Dans ces conditions, le courant secondaire suit les lois énoncées par lord Kelvin en 1853, les mêmes qui gouvernent tous les

systèmes vibrants à un seul degré de liberté. Si la résistance n'est pas trop élevée, le courant est oscillant. Au bout d'un quart de la période complète de ces oscillations, le courant s'annule, et toute l'énergie qui reste est l'énergie potentielle de la charge électrique. Si l'on peut négliger la résistance du fil secondaire (autant qu'elle intervient durant ce court moment), l'énergie potentielle de la charge est l'équivalent de l'énergie initiale du courant secondaire immédiatement après la rupture. Dans le cas où il n'y a pas de fuite magnétique, cette énergie est elle-même égale à l'énergie du courant primaire avant la rupture.

D'après ces principes il est facile de calculer une limite pour la différence de potentiel maximum aux extrémités du secondaire, ou bien pour la longueur de l'étincelle, autant qu'elle est déterminée par la différence de potentiel. Car, si q est la capacité aux extrémités du secondaire, V la différence de potentiel maximum, l'énergie de la charge est $\frac{1}{2}qV^2$, et elle ne peut jamais dépasser l'énergie du courant primaire avant la rupture, c'est-à-dire $\frac{1}{2}Lc^2$. La limite à la valeur de V est, d'après cela,

$$V = c\sqrt{\frac{L}{q}}, \tag{4}$$

et elle est proportionnelle au courant primaire.

Aussi longtemps que le fer peut être traité comme un fer idéal, la formule précédente subsiste, et, avec l'hypothèse d'une rupture suffisamment brusque, il ne semble pas y avoir de raison pour qu'elle ne fournisse pas avec une approximation acceptable le maximum réel de V. Dans les expériences de Walter, la proportionnalité entre la longueur d'étincelle et le courant primaire s'est trouvée vérifiée entre de larges limites.

Quand le noyau est très long en comparaison de son diamètre, et quand sa forme se rapproche d'un circuit

fermé, le fer peut s'écarter beaucoup de notre fer idéal, et la quantité désignée par L n'a plus de sens. Mais le principe subsiste, que l'énergie de la charge à l'instant qui précède l'étincelle secondaire ne peut dépasser l'énergie du courant primaire avant la rupture, mais peut en approcher assez près.

Nous avons maintenant à voir comment on peut calculer l'énergie du courant primaire, et nous rencontrons ici des questions sur lesquelles les opinions sont encore maintenant partagées. L'opinion générale serait, je suppose, que l'aimantation propre du fer représente une forte réserve d'énergie utilisable. Si cette idée était correcte, les arguments en faveur d'un noyau de fer très long ou complètement fermé seraient irrésistibles. Il y a quelques années [1], me fondant sur la théorie de Warburg et de Hopkinson, j'ai essayé de montrer que du fer fortement aimanté ne peut être regardé comme un réservoir d'énergie, que l'énergie dépensée dans la production de l'aimantation n'était recouvrable qu'en faible partie, ou pas du tout. Bien que cette conclusion ne semble pas avoir été acceptée, peut-être à cause d'une application erronée aux transformateurs à courants alternatifs, je ne vois pas encore aujourd'hui le moyen d'y échapper. L'énergie utilisable d'un circuit de fer fermé et fortement aimanté est insignifiante. Si la longueur du fer est limitée, il y aura de l'énergie utilisable, à cause de la polarité des extrémités libres.

Le cas qui illustre le mieux la théorie est celui d'un ellipsoïde de révolution exposé à une force magnétisante *externe* H′ agissant parallèlement à son axe. « Si I est l'aimantation parallèlement à l'axe de symétrie ($2c$), l'action démagnétisante de I est NI, où N désigne une constante numérique fonction de l'excentricité (e). Quand l'ellip-

---

[1] *Sur l'énergie du fer aimanté* (*Phil. Mag.*, t. XXII, 1886, p. 175; *Travaux scientifiques*, t. II, p. 543).

soïde est de la forme allongée,

$$a = b = c\sqrt{1-e^2},$$

$$N = 4\pi\left(\frac{1}{e^2}-1\right)\left(\frac{1}{2e}\log\frac{1+e}{1-e}-1\right),$$

et dans le cas limite de la sphère ($e = 0$),

$$N = \frac{4}{3}\pi;$$

dans l'autre cas limite N prend la forme

$$(5) \qquad N = 4\pi\frac{a^2}{c^2}\left(\log\frac{2c}{a}-1\right).$$

» La force qui agit réellement sur le fer s'obtient en soustrayant NI de la force magnétisante externe, de sorte que

$$H = H' - NI;$$

et si, par des expériences sur des ellipsoïdes très allongés ($N = 0$), nous connaissons la relation entre H et I, l'équation précédente nous donnera la relation entre H' et I pour un ellipsoïde quelconque moyennement allongé. Si nous supposons que l'on a représenté H en fonction de I, nous n'avons qu'à ajouter aux ordonnées NI, c'est-à-dire les ordonnées d'une ligne droite, pour obtenir la courbe représentative de H'. »

Le travail dépensé dans l'aimantation du fer est, par unité de volume,

$$\int H\,dI + \frac{1}{2}NI^2,$$

si nous partons de l'état neutre. La première partie est pratiquement perdue; la seconde, qui, dans la plupart des circuits magnétiques ouverts, est de beaucoup la plus considérable, est entièrement récupérée quand le fer est désaimanté.

Il peut sembler paradoxal que la grande force électro-

motrice qui accompagnerait la disparition d'une forte aimantation dans un circuit magnétique fermé ait si peu d'efficacité; mais il faut nous rappeler que la valeur mécanique d'une force électromotrice dépend de la grandeur du courant qu'elle provoque, et que, dans le cas actuel, il ne peut résulter qu'un très faible courant de la disparition de l'aimantation dont dépend la force électromotrice.

Les considérations précédentes ont de l'intérêt dans la question actuelle, en ce qu'elles fournissent une limite dépendant uniquement du noyau de fer et de la capacité secondaire. Car I ne peut dépasser une valeur estimée à environ 1700 unités C.G.S., quelle que soit la force magnétisante du courant primaire. Ainsi, si v est le volume du noyau, l'énergie maximum (¹) sera

$$\frac{1}{2}N \times v \times 1700^2$$

et la limite de V s'obtiendra en égalant ceci à $\frac{1}{2}q V^2$, de sorte que

$$V = 1700\sqrt{\frac{Nv}{q}}. \qquad (6)$$

J'ai fait une application grossière de cette formule à une bobine qui est en ma possession, et je vais en donner les résultats. Le noyau avait un diamètre de 3^{cm} et une longueur de 27^{cm}, de sorte que $v = 180^{cm^3}$. De l'équation (5), qui rigoureusement n'est applicable qu'à un ellipsoïde, on déduit en posant $2a = 3$, $2c = 27$, $N = 0,30$.

Il est plus difficile de se faire une idée de la capacité du secondaire. Dans les bobines modernes, la plus grande partie de cette capacité semblerait provenir des potentiels positif et négatif aux extrémités de la bobine, par opposition avec le potentiel zéro du fil *primaire*. La capacité

(¹) On néglige ici l'énergie du courant primaire en l'absence de noyau de fer.

de la bobine, puisque N se présente maintenant au dénominateur. Il ne faut pas pousser l'application jusque dans la région où le fer commence à être à peu près saturé.

Dans la discussion précédente, on trouvera probablement que la capacité q du secondaire joue un rôle d'une importance inattendue, et l'on pourra se poser la question de savoir si c'est réellement cette capacité qui limite la longueur d'étincelle dans les bobines actuelles. Il n'est pas difficile de prouver par expérience que des capacités de l'ordre de grandeur précédent, appliquées aux bornes secondaires, réduisent en effet la longueur d'étincelle, quoiqu'elles ne le fassent pas, autant que j'ai pu voir, au degré qu'exigerait la loi $q^{-\frac{1}{2}}$. Mais il faut nous rappeler que cette loi a été obtenue en supposant, ce qui n'a pas lieu en pratique, une rupture absolument brusque, et une entière absence de courants d'induction dans le fer. Si, dans ces conditions, il n'y avait pas non plus de capacité secondaire, il semblerait qu'il ne pût y avoir de limite au potentiel maximum développé. Les expériences du professeur J.-J. Thomson (¹) peuvent être regardées comme montrant que, même dans des cas extrêmes, comme le cas actuel, le fer, en tant que corps magnétique, ne manquerait pas de réagir.

En ce qui concerne les courants d'induction transversaux, il ne sera pas mauvais peut-être de voir d'un peu plus près de quoi leur importance dépend. S'il n'y avait pas de circuit secondaire, l'aimantation de chaque fil du noyau de fer serait continuée un instant après la rupture, supposée infiniment brusque, par un courant d'induction superficiel. Un circuit secondaire, enroulé exactement au contact du primaire, absorberait lui-même ces courants et commencerait ainsi par prolonger l'aimantation du noyau. Mais un peu plus tard, quand l'aimantation dimi-

(¹) *Récentes recherches*, p. 323.

nuerait, des courants transversaux tendraient à se former, et leur importance pour le sujet qui nous occupe dépend de leur durée. Si celle-ci est courte, en comparaison de la constante de temps du circuit secondaire, leur influence peut être négligée. Autrement, la force électromotrice due à la disparition du magnétisme se prolonge et agit d'une manière désavantageuse. La constante de temps, c'est-à-dire le temps pendant lequel le courant diminue dans le rapport de e à 1, est donnée, pour le courant transversal principal dans un cylindre de rayon R, par la formule

$$\tau = \frac{4\pi\mu CR^2}{(2,404)^2}, \tag{8}$$

où c représente la conductibilité et μ la perméabilité (¹). Si d est l'épaisseur d'une couche mince possédant la même constante de temps que le fil de rayon R, on montre aisément de la même manière que

$$\frac{d}{R} = \frac{\pi}{2,404}.$$

Si nous prenons pour le fer, en unités C.G.S.,

$$C = \frac{1}{9611}, \qquad \mu = 500,$$

nous obtiendrons approximativement

$$\tau = \frac{1}{10} R^2; \tag{9}$$

de sorte que pour un fil de 1^{mm} de diamètre $\tau = \frac{1}{4000}$ de seconde. On peut douter si ce temps serait assez court pour empêcher les courants transversaux de réagir désavantageusement sur le circuit secondaire.

Nous allons maintenant nous occuper de la troisième

(¹) *Brit. Assoc. Rep.*, p. 446 (1882); *Travaux scientifiques*, t. II, p. 128.

des causes qui imposent une limite supérieure à l'étincelle secondaire, à savoir le défaut de soudaineté dans la rupture, que nous supposerons pour l'instant effectuée sans condensateur. Après la cessation du contact métallique, le courant primaire est prolongé par une sorte d'arc dont la durée dépend, entre autres choses (telles que la nature du métal), de la grandeur du courant lui-même. Si nous admettons de nouveau que le fer se comporte comme un fer idéal, nous pouvons traiter le circuit secondaire comme un simple système vibrant, sur lequel agit une force U proportionnelle à la vitesse de disparition du courant primaire. L'équation d'un pareil système est, comme à l'ordinaire,

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + k\frac{du}{dt} + n^2 u = \mathrm{U}, \tag{10}$$

et la solution correspondant à $u = 0$ (pas de charge), $\frac{du}{dt} = 0$ (pas de courant), pour $t = 0$, est [1]

$$u = \frac{1}{n'}\int_0^t e^{-\frac{k}{2}(t-t')} \sin n'(t'-t)\,\mathrm{U}\,dt', \tag{11}$$

où

$$n' = \sqrt{n^2 - \frac{1}{4}k^2}. \tag{12}$$

Les divers éléments de (11) représentent en fait les effets au temps t des vitesses $\mathrm{U}dt'$ communiquées un temps $(t - t')$ auparavant. Dans le cas actuel, nous supposerons que U est positif constamment, et que $\int \mathrm{U}\,dt'$ est donné.

L'intégrale se simplifie dans le cas où $k = 0$, c'est-à-dire où la résistance secondaire disparaît. Nous avons alors $n' = n$, et

$$u = \frac{1}{n}\int_0^t \sin n(t-t')\,\mathrm{U}\,dt'. \tag{13}$$

[1] *Théorie du son*, t. I, § 66.

Il est facile de voir que l'intégrale qui représente le potentiel aux bornes secondaires est maximum quand U est concentré sur un instant unique t', et que le temps t est tel que

$$\sin n(t - t') = 1,$$

c'est-à-dire quand la rupture est absolument brusque et qu'on se place à un instant postérieur d'un quart de période. Si la rupture n'est pas brusque, $\sin n(t - t')$ différera de sa valeur maximum pendant une partie du domaine d'intégration, et la plus haute valeur possible de u ne sera pas atteinte.

La théorie est la même dans ses grandes lignes, si k est fini. Il y a une valeur de $(t - t')$ pour laquelle

$$e^{-\frac{1}{2}k(t-t')} \sin n'(t - t')$$

est maximum ; et l'on obtiendra la plus grande valeur de u en concentrant v sur un instant t', et en choisissant t de manière que $(t - t')$ ait la valeur définie ci-dessus. La conclusion est que, si le courant primaire tombe de sa valeur maximum à zéro sans oscillation, le potentiel aux bornes secondaires sera le plus grand possible quand cette chute est absolument brusque, et que l'on commence à s'écarter sensiblement de cette valeur maximum quand la rupture dure un temps comparable avec l'une des constantes de temps du circuit secondaire. Dans le cas où il n'y a pas de résistance, nous n'avons à nous occuper que de la durée de l'oscillation secondaire ; mais, si la résistance est élevée, l'autre constante de temps, $\frac{N}{S}$, peut être la plus petite [*voir* équation (2)].

C'est ici que la nature de la bobine secondaire, en particulier son nombre de tours, entre en ligne de compte. Dans l'hypothèse d'une rupture absolument brusque, nous arrivions à la conclusion plutôt paradoxale que la limite

de la longueur d'étincelle dépend uniquement de la capacité du secondaire, et non pas du nombre de ses tours, nombre qu'on peut faire varier dans de larges proportions sans influencer sensiblement la capacité. Nous voyons maintenant, jusqu'à un certain point, qu'une réduction du nombre des tours et la diminution correspondante de la durée d'oscillation nécessiteraient une rupture de plus en plus en brusque, si l'on voulait conserver à la bobine toute sa puissance.

Nous allons maintenant examiner le rôle du condensateur primaire : un point, pensera peut-être le lecteur, que nous aurions pu aborder plus tôt. Car c'est un fait bien connu que, dans la plupart des bobines actuelles, le condensateur est un accessoire de la dernière importance, puisqu'il augmente la longueur d'étincelle cinq ou dix fois, même quand la rupture est faite sur contact de platine. Et, bien qu'on ait l'habitude de dire, sans doute à bon droit, que le condensateur agit en absorbant l'étincelle primaire et en augmentant ainsi la soudaineté de la rupture, on lui attribue, en général, un effet plus puissant encore, quand on rappelle qu'il peut non seulement arrêter, mais même renverser le courant primaire. Si, cependant, la théorie des pages précédentes est exacte, nous serions obligés d'adopter des vues différentes.

L'action du condensateur et, en particulier, la capacité la plus avantageuse ont été étudiées expérimentalement par Walter et par Mizuno. Qu'il existe nécessairement une capacité optima, cela est évident *a priori,* puisque le cas d'une petite capacité est la continuation de celui où il n'y en a pas du tout, et que le cas d'une très grande capacité est la continuation de celui où le courant primaire circule sans interruption. Il est plus instructif de savoir que le premier expérimentateur a trouvé que la capacité la plus avantageuse varie avec le mode de rupture (dans l'air ou dans l'huile), et que le second a trouvé qu'elle

dépendait de l'intensité du courant primaire, un courant plus fort exigeant un condensateur plus grand.

Quand on emploie un condensateur, il est important de le relier aussi directement que possible avec les points entre lesquels on produit la rupture. Un électro-aimant relativement petit, inséré entre l'un des points de rupture et l'armature correspondante du condensateur, suffit pour diminuer, ou même pour annuler l'avantage qu'offre sans cela l'emploi du condensateur (1). La raison en est, évidemment, que le courant qui circule dans un électro-aimant ainsi placé tend à franchir l'intervalle de la rupture, et par suite à établir un arc, avec une énergie que le condensateur est impuissant à combattre.

Revenant au côté théorique de la question, si nous nous demandons s'il y a quelque raison de penser qu'un condensateur présente une supériorité sur une cessation absolument brusque du courant primaire, il est difficile de trouver des motifs pour justifier autre chose qu'une réponse négative. Dans le cas où il n'y a pas de fuite magnétique, cas assez exactement réalisé, on pourrait penser qu'en pratique une suppression instantanée du courant primaire jette *toute* l'énergie utilisable dans le circuit secondaire, et ainsi, produisant tout l'effet possible, ne laisse place à aucun perfectionnement. Dans de pareilles conditions le condensateur ne saurait que nuire.

Dans l'autre cas extrême d'une induction mutuelle relativement faible entre le primaire et le secondaire, il est assurément concevable que l'action du condensateur soit avantageuse. Les deux courants seraient alors relativement indépendants, et, si les résistances étaient faibles, ils pourraient exécuter de nombreuses oscillations. Si le courant primaire était simplement arrêté, l'effet dans le secondaire serait faible; au lieu que, surtout dans le cas

---

(1) *Phil. Mag.*, t. II, 1901, p. 282.

du synchronisme, les vibrations du primaire, rendues possibles par le condensateur, pourraient amener une accumulation des effets dans le secondaire. Ce cas serait celui de *vibrations intermittentes* (¹), comme celles qui se produisent quand un grand diapason est serré dans un étau. Une vibration produite par un choc dans l'une des branches se transporte peu à peu d'elle-même à l'autre. Mais il est difficile de croire que quelque chose de semblable se produise dans une bobine d'induction comme celles dont on se sert aujourd'hui.

Je ne sais jusqu'à quel point les arguments théoriques produits ici convaincront le lecteur que l'emploi d'un condensateur dans le circuit primaire n'offre pas plus d'avantages qu'une simple rupture suffisamment brusque; mais je puis avouer que j'aurais pu hésiter à les mettre en avant, si je n'en avais pas obtenu la confirmation expérimentale. Mes premiers essais dans ce sens furent infructueux. Un interrupteur rapide fut construit avec un ressort qui, appuyant à sa partie supérieure contre un arrêt, pouvait être relâché par un coup de bâton ou par la chute d'un poids. Bien que les contacts fussent en platine, on gagna bien peu sur l'interrupteur ordinaire en platine de la bobine. Ainsi, dans une série d'expériences où la bobine était excitée par un seul élément Grove, une interruption rapide, faite à la main, donnait une étincelle de 8^{mm} environ. L'emploi d'un poids, suspendu par un fil de coton et tombant de 12 pieds environ quand on brûlait le fil, n'allongeait la longueur que jusqu'à $8^{mm},5$. Tout ceci sans condensateur. Quand on mettait le condensateur en place, la longueur d'étincelle était de 14^{mm}, et il n'y avait pas de différence sensible selon qu'on faisait ou non usage du poids. Si l'on considère que la vitesse du poids au moment du choc était d'environ 30 pieds par seconde

---

(¹) *Théorie du son*, t. I, § 114.

et que sa masse était grande en comparaison de celle du ressort, ces résultats étaient loin d'être encourageants. Avec un courant primaire plus intense, l'avantage résultant de l'emploi du condensateur était bien plus grand, et l'utilité d'une rupture plus brusque, avec ou sans condensateur, semblait être *nulle*.

Pourtant, malgré l'échec de la rupture brusque, une ou deux observations se présentèrent qui semblèrent dignes d'être suivies. On nota que, avec une pile de Grove sur le primaire, l'étincelle, bien que très inférieure quand on n'employait aucun condensateur, était améliorée quand le condensateur ordinaire (de grande capacité) était remplacé par une simple lame de verre revêtue d'étain (carreau de Franklin). Et, ce qui était peut-être plus instructif encore, quand le courant primaire déjà faible était encore réduit par l'introduction d'une résistance extérieure de un ou deux ohms, la longueur d'étincelle (très petite maintenant) était *moindre* avec que sans le condensateur ordinaire de la bobine. Cette observation fut répétée, avec un résultat analogue, sur une autre bobine (d'Apps) et sur le condensateur qui lui était associé. Dans le cas des courants primaires très faibles, le condensateur ordinaire est, jusqu'à un certain point, plus nuisible qu'utile.

L'idée, suggérée par les résultats précédents, que, tandis que la rupture ordinaire est assez brève dans le cas de courants faibles pour permettre de se passer de condensateur, la tendance plus énergique des courants intenses à former un arc exigeait une rupture beaucoup plus rapide, encourageait les efforts ultérieurs. Une tentative pour obtenir de la soudaineté par rupture violente d'un bout de fil de cuivre assez fin intercalé dans le circuit primaire échoua entièrement; il en fut de même, peut-être par insuffisance des moyens employés, d'une tentative pour *faire sauter* une portion du circuit primaire à l'aide d'une décharge électrique. Une autre méthode, pourtant, fit

tout de suite faire un pas en avant. Elle consistait à couper le circuit primaire avec une balle de pistolet; on trouva que cette forme de rupture sans condensateur était à peu près aussi efficace que la rupture ordinaire sur contact de platine et avec condensateur; et cela, bien que le courant primaire, augmenté, fût celui que donnaient trois ou quatre éléments Grove, et que la longueur d'étincelle fût de 40^{mm}, ce qui représente à peu près les conditions ordinaires de fonctionnement.

Une nouvelle amélioration consista à couper environ la moitié de la balle dans le but d'augmenter la vitesse. On On obtint les résultats suivants avec une bobine d'Apps excitée par trois éléments Grove. La distance des pôles étant de 50^{mm}, la rupture ordinaire sur contact de platine avec condensateur n'était pas capable de faire passer l'étincelle. Même avec la rupture un peu plus efficace qu'on obtient dans un godet à mercure plongé dans l'huile et avec le condensateur, l'étincelle ne passait en moyenne qu'une fois sur quinze. D'autre part, sur trois balles tirées de manière à couper le fil primaire (sans condensateur), deux firent passer l'étincelle; et encore l'échec obtenu avec la troisième balle était explicable. La balle sans condensateur était dès lors nettement *supérieure* à la meilleure rupture ordinaire avec condensateur.

Un nouveau progrès fut la substitution à la balle de pistolet d'une balle de *fusil*, tirée avec un fusil de guerre. Ici de nouveau les balles furent réduites à la moitié environ; après rupture du fil, on les recevait dans une longue boîte bourrée de sciûre de bois humide. A 60^{mm}, tandis que la rupture mercure-huile avec condensateur ne donnait que de faibles aigrettes, de bonnes étincelles étaient obtenues presque constamment avec la balle et sans condensateur. A 70^{mm}, la balle sans condensateur était à peu près sur le même plan que la rupture mercure-huile avec condensateur à 60^{mm}. En ce qui concerne l'intensité du

courant primaire, s'il y avait quelque différence, l'avantage était du côté de la rupture ordinaire avec condensateur, puisque dans le cas de la balle les fils étaient plus longs et comprenaient à peu près 8^{cm} de fil de cuivre assez fin à l'endroit où devait passer la balle.

Dans la série d'expériences suivante sur la même bobine d'Apps excitée par trois éléments Grove, on se servit constamment de la balle, et la comparaison porta sur les effets obtenus avec ou sans le condensateur ordinaire. A 55^{mm} la balle sans condensateur donnait chaque fois une étincelle, tandis qu'avec le condensateur il n'y avait rien de plus qu'une faible aigrette à peine visible à une bonne lumière.

La simple plaque de verre revêtue d'étain fut ensuite substituée au condensateur ordinaire de la bobine, avec l'idée qu'elle serait peut-être utile, bien qu'une capacité plus grande fût nuisible. Mais il ne se manifesta aucune différence appréciable suivant que la balle était tirée avec ce condensateur-là ou sans aucun condensateur.

Dans la dernière série d'expériences le courant primaire fut élevé, grâce à l'emploi de six éléments Grove reliés partiellement en parallèle; et le fil fut coupé chaque fois par une balle de fusil. A 90^{mm}, on ne pouvait obtenir d'étincelle quand le condensateur de la bobine lui était relié; quand il était détaché, une bonne étincelle passait presque à chaque coup.

Dans leur ensemble ces expériences confirment fortement l'idée que le seul effet utile du condensateur, quand on se sert de la rupture ordinaire, est d'abréger celle-ci en empêchant la production d'un arc; de sorte que, si une rupture suffisamment brusque peut être obtenue par d'autres moyens, le condensateur est nuisible et agit en fait dans le sens opposé, en prolongeant la période de décroissance du courant primaire. J'espère que la preuve de ce fait inspirera confiance dans la théorie, et suggérera

peut-être des perfectionnements dans la construction des bobines. Le premier besoin est évidemment l'existence d'une énergie suffisante à la rupture, et ceci implique une masse considérable de fer, bien aimanté, et ne formant pas un circuit trop près d'être fermé. L'utilisation totale de cette énergie est empêchée par le défaut de rapidité dans la rupture, par les courants d'induction dans le fer, et (en ce qui concerne la longueur d'étincelle) par la capacité du secondaire. On peut présumer que dans une bobine bien conçue ces défauts agissent à peu près également. Il serait inutile de subdiviser le fer, ou de réduire la capacité secondaire au delà de certaines limites, à moins qu'on ne réussisse en même temps à rendre la rupture plus brusque. Il ne serait pas surprenant si l'on trouvait que les efforts de constructeurs habiles ont déjà conduit à un compromis acceptable, surtout dans le cas de bobines de dimensions moyennes. La construction d'instruments plus grands laisserait peut-être plus à désirer.

SUR LA BOBINE D'INDUCTION;

PAR M. EUGÈNE BLOCH.

A propos des expériences précédentes de lord Rayleigh, il paraît utile de résumer et de discuter les principaux résultats expérimentaux contenus dans les Mémoires cités au début de son Travail. Ces résultats forment, avec les siens, un ensemble encore bien incomplet, mais jettent cependant une certaine lumière sur le rôle et le fonctionnement des organes essentiels d'une bobine d'induction.

La bobine considérée comme un transformateur. — La bobine d'induction diffère sous bien des rapports d'un transformateur. Son principe est pourtant le même et l'on

peut se demander s'il n'existe pas aussi chez elle un *facteur de transformation* et si l'équation fondamentale

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{n_2}{n_1}, \tag{1}$$

dans laquelle E_1 et E_2 désignent les voltages *maximums*, au moment de la rupture, n_1 et n_2 les nombres de tours primaires et secondaires, n'est pas vérifiée au moins approximativement. La vérification n'est pas chose facile, d'abord à cause des valeurs très élevées que prend en général E_2, ensuite parce que E_1 diffère énormément du voltage e_1 de la pile qui sert à alimenter la bobine, ce dernier étant en général de l'ordre de 10 volts et le premier de l'ordre de 1000 volts au moins (*voir* plus loin).

Oberbeck *mesure* le voltage secondaire maximum E_2 [1]; il trouve que le rapport de ce voltage au voltage e_1 de la pile d'alimentation est une constante pour une bobine donnée fonctionnant avec un interrupteur déterminé ; ce rapport peut d'ailleurs varier du simple au double quand on change d'interrupteur. Ce ne serait là une vérification de la formule (1) que si le voltage *maximum* primaire E_1, au moment de la rupture, était lui-même proportionnel à e_1, et encore le facteur de proportionnalité devrait-il, d'après les résultats mêmes d'Oberbeck, varier avec le mode de rupture.

Klingelfuss, de son côté, *mesure* E_1 par une méthode due à Walter et il *calcule* E_2 par la formule (1). Ayant enroulé sur le même primaire successivement deux secondaires possédant respectivement 43.000 et 86000 tours de fils, il trouve que, pour une même distance explosive, les valeurs de E_2, calculées comme nous venons de le dire, présentent une concordance remarquable. C'est là assuré-

---

(1) Nous reviendrons plus loin sur l'exposé des méthodes expérimentales.

ment une justification de la formule (1), mais elle est bien incomplète : il se pourrait, en effet, sans que le résultat de Klingelfuss fût modifié, que le rapport $\frac{E_2}{E_1}$ fût simplement *proportionnel* à $\frac{n_2}{n_1}$, le facteur de proportionnalité étant notablement inférieur à l'unité. Dans ce cas, les voltages E_2 calculés par Klingelfuss seraient trop élevés et l'on ne pourrait nullement compter sur les valeurs absolues fournies par cet auteur. Il semble que l'on pourrait aujourd'hui lever le doute qui existe à ce sujet en mesurant d'une part E_2 par une méthode analogue à celle d'Oberbeck et E_1 par celle de Walter.

Klingelfuss a cherché aussi la relation qui existe entre le nombre de tours secondaires n_2 et la longueur de l'étincelle secondaire l; il a opéré sur plusieurs bobines, l'interruption étant faite à la main avec un interrupteur à mercure, et les longueurs d'étincelles mesurées entre pointe positive et plateau négatif. Il a ainsi trouvé qu'il y avait *proportionnalité* entre n_2 et l quand l varie de 6^{cm} à 100^{cm}. Si l'équation (1) est vraie, au moins à un facteur près, on peut conclure de ces expériences que, dans les mêmes limites, il y a proportionnalité entre E_2 et l. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

Sur les bobines modernes on met, en général, trop de fil secondaire : ainsi, sur une bobine Carpentier capable de donner de 40^{cm} à 45^{cm} d'étincelle, il y avait 153000 tours de fil, alors que, d'après Klingelfuss, 38000 auraient suffi. Mais, bien entendu, si l'on se propose d'atteindre une certaine longueur d'étincelle avec le nombre minimum de tours, il faudra un isolement d'autant plus soigné que le nombre de tours sera plus faible.

On peut rattacher enfin au même ordre d'idées les études de Klingelfuss sur la forme la plus avantageuse à donner au circuit magnétique : cette forme serait celle d'un anneau *presque* fermé. La longueur d'étincelle passe à peu

près du simple au double quand, avec le même nombre de tours secondaires, on remplace le noyau droit par un noyau recourbé ne présentant plus qu'un entrefer de 1^{cm}. Si le fer est *complètement* fermé, la longueur d'étincelle diminue beaucoup, ce qui est conforme aux remarques de lord Rayleigh, et ce qui différencie nettement la bobine d'un transformateur dans lequel le fer ne sert pas de réservoir d'énergie. Il est probable que les avantages obtenus avec un fer presque fermé proviennent surtout de ce que les fuites magnétiques sont très atténuées. La disposition est d'ailleurs peu pratique, à cause des difficultés d'isolement que l'on rencontre.

Étude du circuit primaire. — Walter a étudié le premier en détail le courant primaire *de fermeture* et a réussi à expliquer d'une façon très simple le fonctionnement des interrupteurs. Si l'on appelle e_1 le voltage employé dans le circuit primaire, i_1 l'intensité du courant qui y circule au temps t, R_1 et L_1 la résistance et la self-induction de ce circuit, le courant de fermeture sera donné par l'équation

$$i_1 = \frac{e_1}{R_1}\left(1 - e^{-\frac{R_1}{L_1}t}\right).$$

Pour avoir une certaine longueur d'étincelle avec une bobine donnée, il faut, au moment de la rupture, atteindre dans le primaire une certaine intensité minima J; par exemple il fallait avec une bobine Kohl, pour avoir 30^{cm} d'étincelle, atteindre une intensité de 5,8 ampères, dans le primaire. Or l'équation précédente donne le temps nécessaire pour atteindre l'intensité J, et montre que ce temps est d'autant plus court que le voltage employé est plus élevé. Par exemple, si $e_1 = 12$ volts, on trouve que $t = 0^s,064$, et par suite on pourra faire au moins 10 interruptions par seconde; si $e_1 = 24$ volts, on pourra faire 20 interruptions, chacune d'elles continuant à fournir une étincelle de 30^{cm}. Ainsi, il faut proportionner la rapidité

de l'interrupteur employé au voltage dont on dispose; plus le voltage est élevé, plus on pourra faire d'interruptions par seconde.

L'étude du courant primaire *de rupture* a conduit Walter à d'autres résultats intéressants. Au moment de la rupture, le condensateur primaire se charge, puis se décharge immédiatement à travers le circuit primaire par un extra-courant oscillant dont on peut prévoir la période par la formule $T_1 = 2\pi\sqrt{L_1 C_1}$, si l'on connaît la capacité du condensateur et la self-induction du primaire. Walter a étudié ces oscillations en se servant d'un *tube de Braun :* c'est un tube de Crookes dans lequel un étroit faisceau de rayons cathodiques vient dessiner une tache sur un écran fluorescent. On fait passer la décharge étudiée à travers une petite bobine auxiliaire dont le champ magnétique dévie le faisceau cathodique et par suite la tache fluorescente; l'examen au miroir tournant de la tache rendue mobile fournira une image fidèle de la décharge que l'on étudie.

Walter a mis ainsi en évidence, avec sa bobine Kohl de 30^{cm}, des décharges oscillantes très amorties dont la période était comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} secondes. On a par là une explication simple des décharges *intermittentes* que fournit une bobine en fonctionnement normal pour *chaque rupture* du courant primaire. Les intermittences correspondent aux oscillations du courant primaire et peuvent même servir à mesurer leur période. Le rapide amortissement de ces oscillations dû aux nombreuses pertes (effet Joule, hystérésis, étincelle primaire) qui se produisent au moment de la rupture, empêche ces décharges intermittentes d'être bien nombreuses.

Walter a pu mesurer aussi approximativement le potentiel maximum atteint dans le primaire au moment de la rupture : il mettait à cet effet en dérivation sur cette rupture un micromètre à étincelles et déduisait le potentiel

de la distance explosive maximum. Il a trouvé ainsi, avec la même bobine que ci-dessus, des voltages voisins de 1800 volts, c'est-à-dire énormément plus élevés que le voltage de la batterie qui alimente le courant primaire.

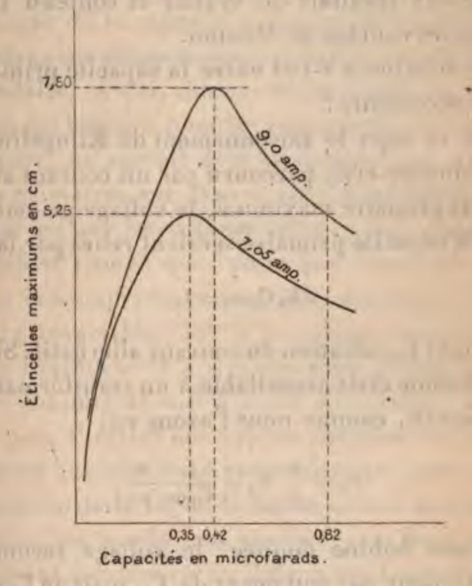
On peut montrer d'une manière tout à fait directe que la décharge normale d'une bobine d'induction est *intermittente* et non *oscillatoire*. Si, en effet, on fait jaillir l'étincelle à travers un disque de papier animé d'un mouvement rapide de rotation, on constate qu'à chaque étincelle de rupture correspond sur le papier une série de 15 à 50 trous à peu près équidistants. La période correspondante des intermittences était d'environ $\frac{1}{1000}$ de seconde avec une grosse bobine de Ruhmkorff de 55^{cm} et de vieux modèle. Pour montrer qu'il s'agit bien d'intermittences et non d'oscillations, on réunit les deux pôles par un *voltamètre* à eau acidulée, en ayant soin d'intercaler sur le trajet de la décharge secondaire une étincelle auxiliaire ([1]), afin d'éliminer le courant induit de fermeture : on constate qu'il se dégage dans l'une des éprouvettes de l'oxygène pur et dans l'autre de l'hydrogène pur, ce qui n'aurait pas eu lieu si la décharge était oscillante. Si l'on supprime toute étincelle sur le trajet du secondaire, il se dégage naturellement de chaque côté un mélange d'hydrogène et d'oxygène, car la quantité d'électricité induite par la fermeture du circuit primaire circule dans le secondaire en sens inverse de celle qui est induite par la rupture.

Rôle du condensateur primaire. — C'est encore Walter qui a montré le premier qu'il y avait une capacité optima convenant à chaque bobine en fonctionnement normal. Avec sa bobine Kohl de 30^{cm} et un courant primaire de 5,8 ampères, la longueur de l'étincelle secondaire croissait rapidement jusqu'à 30^{cm} quand la capacité du

([1]) Il est plus correct encore de mettre une étincelle auxiliaire de chaque côté du voltamètre, et de prendre deux étincelles identiques pour plus de symétrie.

condensateur croissait de 0 à 0,2 microfarad; puis elle décroissait lentement jusqu'à 18^{cm} quand la capacité continuait à croître de 0,2 à 1 microfarad.

Ce résultat a été confirmé par Mizuno, qui a montré de plus que la capacité optima était d'autant plus grande que le courant primaire était lui-même plus grand. Si le condensateur a pour fonction d'absorber en quelque sorte



l'étincelle de rupture, le résultat de Mizuno s'explique aisément, comme le remarque Walter, en observant que, pour un courant primaire plus intense, l'étincelle de rupture est plus forte et exige par suite un condensateur plus grand. Nous avons reproduit deux des courbes par lesquelles Mizuno représente la longueur d'étincelle maximum en fonction de la capacité primaire; ces deux courbes correspondent à deux intensités différentes dans le primaire. On voit que, pour une capacité de 0,82 microfarad, on pourra encore obtenir une longueur d'étincelle égale à $5^{cm},25$, c'est-à-dire égale à la longueur maxima

que l'on obtenait avec un courant de 7,05 ampères, mais à la condition d'élever le courant d'alimentation à 9 ampères.

Ainsi se trouve expliqué le fait, observé par Klingelfuss, qu'on peut encore obtenir la longueur d'étincelle normale avec un condensateur beaucoup trop fort, à condition d'élever suffisamment le courant primaire : ce fait, contrairement à l'opinion de Klingelfuss, est entièrement conforme aux résultats de Walter et contenu implicitement dans les courbes de Mizuno.

Quelle relation y a-t-il entre la capacité primaire et le potentiel secondaire?

Voici à ce sujet le raisonnement de Klingelfuss : Si le circuit primaire était parcouru par un courant alternatif, le courant primaire maximum, le voltage primaire maximum et la capacité primaire seraient reliés par la relation

$$E_1 C_1 \omega_1 = I_1,$$

ω_1 désignant la pulsation du courant alternatif. Si, d'autre part, la bobine était assimilable à un transformateur parfait, on aurait, comme nous l'avons vu,

$$(2) \qquad E_2 = \frac{n_2}{n_1} E_1 = \frac{I_1}{C_1 \omega_1} \frac{n_2}{n_1}.$$

Pour une bobine donnée, le voltage secondaire ne dépendrait donc pas seulement de T_1, mais de l'expression complexe $\frac{T_1}{C_1 \omega_1}$.

On peut transformer un peu la formule (2). Remarquons en effet que

$$\omega_1 = \frac{2\pi}{T_1} = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}},$$

en appelant T_1 la période des oscillations primaires. D'autre part, en conservant les mêmes hypothèses, on a

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{n_1^2}{n_2^2};$$

de sorte que

$$E_2 = \frac{I_1\sqrt{L_1}}{\sqrt{C_1}}\frac{n_2}{n_1} = I_1\sqrt{\frac{L_2}{C_1}}. \quad (3)$$

Cette dernière formule a été donnée par Walter. Ainsi, en négligeant d'une part l'amortissement des oscillations primaires, d'autre part les pertes magnétiques, on trouve que le voltage secondaire doit être en raison inverse de la racine carrée de la capacité primaire. Il faut remarquer qu'on a, dans ces raisonnements, négligé en outre la capacité secondaire, ce qui, comme nous le verrons, n'est certainement pas légitime pour les grosses bobines. La théorie, d'autre part, ne saurait être applicable aux très faibles capacités primaires, car dans ce cas l'étincelle primaire de rupture prend une importance relative trop considérable.

Klingelfuss trouve que, pour une intensité primaire constante (15 ampères) et pour une longueur d'étincelle secondaire invariable (30^{cm}), le voltage secondaire augmente de 152000 volts à 227000 volts quand la capacité primaire diminue de 0,8 à 0,08 microfarad. Sans nous attacher pour l'instant aux valeurs absolues des potentiels, nous voyons que le voltage varie bien en sens inverse de la capacité; mais la loi de la racine carrée de l'inverse de la capacité n'est pas du tout vérifiée : cela tient sans doute à ce que nous sommes ici en dehors des limites moyennes où elle serait applicable, la bobine employée étant de très grandes dimensions.

On trouve dans le Mémoire de Mizuno des Tableaux donnant dans plusieurs cas la longueur de l'étincelle secondaire en fonction de la capacité primaire. Si l'on admet (ce qui, comme nous le verrons, est conforme aux résultats d'Oberbeck, Walter et Klingelfuss), que, pour des étincelles de longueur moyenne (7^{cm} à 30^{cm}), le potentiel explosif est sensiblement proportionnel à la distance explosive, on pourra profiter des données de Mizuno pour

chercher à vérifier la loi précédente. Voici un exemple :

Capacités en microfarads, c_1.......	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
Longueurs d'étincelles en centim., l.	9,50	9,30	1,40	8,10	8,00	7,70
Produits $l\sqrt{c_1}$.....	6,7	7,2	7,0	7,2	7,6	7,7

La vérification est donc fort satisfaisante pour des étincelles de longueur moyenne et des capacités primaires suffisamment supérieures à la capacité optima (qui est ici peu inférieure à 0,50 microfarad).

D'après lord Rayleigh, le rôle du condensateur serait simplement de rendre la rupture plus brusque; il n'est dès lors pas étonnant que ce rôle ne puisse être élucidé théoriquement d'une manière satisfaisante. Trowbridge (*Phil. Mag.*, avril 1902) a confirmé récemment le résultat de lord Rayleigh avec une bobine de grandes dimensions. Avec le condensateur, l'interrupteur mécanique ordinaire donnait une étincelle de 15 pouces; un interrupteur électrolytique spécial donnait, sans condensateur, une étincelle de 30 pouces de long.

Voici encore une expérience nouvelle qui confirme ce résultat : une ancienne bobine de Ruhmkorff de petites dimensions donnait avec son condensateur une étincelle de 5^{cm} environ quand la rupture était faite dans l'air, à la main, entre deux boules de laiton. Quand on enlevait le condensateur, l'étincelle était réduite à 2^{mm} ou 3^{mm}. Mais si l'on plaçait les deux boules de l'interrupteur dans le *champ magnétique* intense fourni par un électro-aimant, la rupture faite à la main et sans condensateur donnait une étincelle de plus de 25^{mm}. L'étincelle est en effet violemment soufflée par le champ magnétique et sa durée est par suite fortement diminuée.

Beattie a montré que la longueur d'étincelle secondaire dépendait non seulement de la rapidité de la rupture, mais

de la nature même des conducteurs entre lesquels se fait l'interruption. L'étincelle secondaire est moins longue quand la rupture se fait entre tiges de charbon qu'entre tiges de zinc; moins longue encore dans ce dernier cas que si l'on emploie du cuivre ou du platine. La capacité optima varie en même temps. Il est possible que ces variations soient liées à des variations dans la durée même de la rupture et qu'on n'ait pas affaire ici à un phénomène nouveau.

Rôle de la capacité secondaire. — Le rôle de la capacité secondaire est nettement indiqué dans le Mémoire de lord Rayleigh, auquel nous renvoyons le lecteur; il paraît fort important. Pourtant, pour une petite bobine de 18^{cm} de longueur, lord Rayleigh attribue au secondaire une capacité qui, évaluée en unités électrostatiques C.G.S., est tout au plus de l'ordre du décimètre, et il est très remarquable qu'une capacité aussi faible puisse jouer un rôle aussi considérable.

D'après Oberbeck, la capacité du secondaire d'une bobine moyenne serait de l'ordre de 5×10^{-10} farad, c'est-à-dire de l'ordre de la capacité d'une petite bouteille de Leyde. Et ce serait là une des principales raisons qui limiteraient la valabilité de la formule (3) de Walter. Walter a contesté cette opinion et, pour lever toute espèce de doute, il a *mesuré* la capacité secondaire sur deux bobines, l'une de 30^{cm}, l'autre de 60^{cm}, qui lui avaient déjà servi pour ses autres expériences. Il supprime à cet effet le condensateur primaire; dès lors les oscillations qui apparaissent lors de la décharge sont dues à la capacité secondaire seule, et leur période T_2 peut être mesurée comme précédemment avec le *tube de Braun*. L'application de la formule $T_2 = 2\pi\sqrt{L_2 C_2}$ permettra ensuite de connaître la capacité secondaire C_2, si l'on connaît une valeur moyenne de L_2, ce qui est facile. Walter a ainsi trouvé pour ses deux bobines des capacités de $1,1 \times 10^{-12}$ farads et

de $6,5 \times 10^{-12}$ farads, c'est-à-dire de 1^{cm} et de 6^{cm} environ. D'ailleurs, en mettant en dérivation sur les bornes du secondaire de la première bobine un condensateur dont la capacité était de $9,9 \times 10^{-12}$ farads, la longueur de l'étincelle tombait de 20^{cm} à $18^{cm},7$, ce qui n'était évidemment possible que si la capacité secondaire était comparable à la capacité auxiliaire.

D'après cela, la capacité secondaire serait toujours fort petite et de l'ordre du décimètre au plus. Walter ajoute que, pour sa grosse bobine, les périodes des oscillations primaires et secondaires étaient sensiblement les mêmes, ce qui n'avait pas lieu pour la petite. C'est cette dernière circonstance qui limiterait l'applicabilité de la formule (3) aux bobines de dimensions moyennes, et qui expliquerait, par un phénomène de résonance, l'influence si considérable de la faible capacité secondaire. Le fonctionnement des bobines de grandes dimensions serait, pour cette raison, moins bien connu que celui des bobines plus réduites, ce qui est aussi l'opinion de lord Rayleigh.

Potentiel secondaire et longueur d'étincelle. — Ces deux éléments sont les plus importants à étudier et dépendent de tous les éléments de la bobine. Il serait intéressant non seulement de connaître pour chacun des éléments les lois de cette dépendance, mais encore de pouvoir mesurer la différence de potentiel secondaire et de trouver la relation qui existe entre le potentiel explosif et la longueur de l'étincelle. Parmi les nombreuses difficultés que présente ce dernier problème, signalons simplement le fait que, d'après Klingelfuss, la différence de potentiel secondaire dépend, pour une distance explosive donnée, de la nature même de l'étincelle, de son épaisseur et de l'énergie qu'elle transporte; le voltage monte énormément quand, la distance explosive restant constante, on augmente la puissance de l'étincelle en augmentant par exemple le courant primaire. Il faudra donc avoir soin d'opérer toujours dans

des conditions bien définies, en cherchant, par exemple, la *plus petite* différence de potentiel possible qui corresponde à une distance explosive donnée.

Voici le principe de la méthode employée par Oberbeck pour mesurer le voltage secondaire E_2 : un des pôles de la bobine est, suivant les cas, mis au sol ou isolé; l'autre est relié à une boule isolée de rayon R. On approche peu à peu de celle-ci une pointe reliée à un électromètre, et l'on note à quelle distance r la pointe se trouve du centre de la boule quand elle commence à fuir. Soit V le potentiel de la boule à ce moment, V' celui de la pointe; le potentiel de la pointe est évidemment donné par la formule

$$V' = V\frac{R}{r}.$$

Si V' est connu, on pourra donc avoir V. Or V' se mesurera par la même expérience et à l'aide de la même formule dans laquelle V sera cette fois connu, grâce à l'emploi de potentiels *statiques* au lieu de potentiels *dynamiques*. On chargera la boule à un potentiel connu avec une machine statique, et l'on admettra que la pointe commence à perdre pour la même valeur du potentiel de la boule, que ce potentiel soit statique ou dynamique. Cette dernière hypothèse n'est guère justifiée que par la concordance même des résultats obtenus dans des conditions variées, ce qui paraîtra peut-être un peu insuffisant.

Pour les potentiels très élevés, il n'est plus possible d'opérer par comparaison directe; on emploie alors l'artifice suivant : le pôle isolé de la bobine est relié à l'armature interne d'une petite bouteille de Leyde dont l'armature externe est au sol; la tension au secondaire est alors diminuée et peut devenir accessible à l'expérience directe. Un calcul simple donnera dès lors le potentiel primitif, à condition que la loi suivant laquelle la bouteille de Leyde diminue le potentiel soit connue par des expériences

préalables faites à des potentiels moins élevés et accessibles à l'expérience directe.

Avec une bobine de 55^{cm} qui pouvait donner 30^{cm} d'étincelle, Oberbeck a trouvé ainsi : 1° que la bouteille de Leyde auxiliaire abaissait le potentiel dans un rapport constant, ce qui permet de faire par une règle de trois le calcul des potentiels élevés et inaccessibles directement; 2° que le rapport du voltage primaire e_1 au voltage secondaire E_2 est sensiblement constant pour un mode d'interruption donné. Les résultats numériques dépendent, bien entendu, de la nature des pôles (pointes, boules ou plateaux) et varient aussi suivant que l'un des pôles est au sol ou non (le signe des pôles intervient dans ce dernier cas). La loi qui relie le potentiel explosif à la distance explosive est d'une complication variable pour les petites distances; en tout cas elle n'est pas linéaire; *elle devient en général linéaire à partir d'une distance comprise entre* 6^{cm} *et* 8^{cm}. Les expériences ont été poussées jusqu'à des distances de 20^{cm} et des différences de potentiel de 80000 volts. Le potentiel explosif entre pointe positive et plateau négatif est d'environ 45000 volts pour une distance de 10^{cm}, et 75000 volts pour une distance de 20^{cm}. Entre deux boules, les différences de potentiel sont notablement plus grandes et atteignent 60000 volts pour une distance de 10^{cm}.

Il est important de remarquer que la boule isolée dont se servait Oberbeck avait 5^{cm} de diamètre et était reliée à la bobine par une tige de 120^{cm} de long et de 2^{mm} de diamètre. Si nous nous reportons à ce qui a été dit au sujet de la capacité secondaire, nous voyons que la capacité de la boule n'était nullement négligeable vis-à-vis de celle du fil secondaire lui-même et que, par suite, en admettant même la légitimité de la méthode, les voltages donnés sont sans doute notablement trop faibles.

D'après la formule (3) de Walter, le voltage secon-

daire est proportionnel au courant primaire maximum; or Walter a trouvé que, pour sa bobine de 30^{cm}, il y avait proportionnalité entre la longueur d'étincelle et l'intensité primaire pour des longueurs allant de 10^{cm} à 30^{cm}; la même proportionnalité subsiste avec une bobine de 60^{cm} pour des longueurs allant de 20^{cm} à 50^{cm}. Ce résultat avait déjà été trouvé par Oberbeck (*voir* le début de ce Travail). La loi *linéaire* indiquée par Oberbeck pour les voltages suffisamment élevés se trouve donc vérifiée ici dans les mêmes limites.

Klingelfuss calcule, comme nous l'avons vu, les voltages secondaires à partir des voltages primaires maximums mesurés par la méthode de Walter, en admettant la formule de transformation (1). D'après lui, il y aurait encore à peu près proportionnalité entre les potentiels et les distances explosives pour des distances allant de 10^{cm} à 70^{cm}; la loi cesserait au contraire d'être linéaire aux petites distances, et, ce qui est plus intéressant, elle cesserait aussi de l'être pour les *très grandes distances* (supérieures à 70^{cm}), les potentiels croissant alors *plus vite* que les distances.

Les valeurs absolues des potentiels données par Klingelfuss diffèrent énormément de celles d'Oberbeck. Ainsi, pour Klingelfuss, les potentiels explosifs correspondant à des distances de 10^{cm} et de 20^{cm} seraient respectivement de 100000 volts et de 150000 volts au moins. C'est aussi des valeurs de cet ordre que trouve Walter par des estimations assez grossières. De même, d'après ces derniers auteurs, il faudrait plus de 600000 volts pour obtenir une étincelle de 1^{m}, alors que, d'après Oberbeck, 200000 volts suffiraient.

En présence de ces divergences considérables, il paraît sage de réserver son opinion : rappelons seulement que les nombres d'Oberbeck sont probablement trop faibles et que ceux de Klingelfuss ne sont en somme connus qu'à

un facteur près, qui pourrait être plus petit que l'unité, si l'équation de transformation (1) devait être remplacée par une simple relation de proportionnalité. — Aussi retiendrons-nous uniquement le fait que, pour des distances moyennes (de 10^{cm} à 70^{cm} environ), les potentiels semblent être à peu près proportionnels aux distances explosives.

Notre conclusion sera que, malgré l'imperfection des méthodes employées et l'incertitude relative des résultats obtenus, les études expérimentales dont nous venons de résumer les principales ont déjà permis de réaliser des progrès notables dans la technique des bobines d'induction. Les bobines de moyennes dimensions paraissent aujourd'hui assez parfaites. Les grandes bobines aussi se sont améliorées. Klingelfuss, par exemple, construit des bobines ne portant que 86000 tours de fil et capables de donner à coup sûr 1^m d'étincelle. La diminution du nombre de tours permet d'augmenter de 4 à 10 fois l'épaisseur du fil et par suite d'abaisser la résistance à 40000 ohms. Les étincelles sont en même temps infiniment plus puissantes.

Ces intéressants progrès ne peuvent qu'encourager des recherches expérimentales ultérieures, pour élucider les questions obscures dont le nombre est encore malheureusement trop grand.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DU CŒSIUM;

Par M. C. CHABRIÉ.

Le cœsium, qui vient le premier en date parmi les métaux découverts au moyen de l'analyse spectrale, n'a pas encore été beaucoup étudié. Cela me paraît tenir à ce que l'on a longtemps cherché à le retirer des eaux minérales

et de certains minéraux dont on l'extrait avec peine.

L'eau de Dürkheim ne renferme que $0^g,00017$ de chlorure de cœsium par litre. Il a fallu à Kirchhoff et à Bunsen 44000^{kg} de cette eau pour y découvrir le métal nouveau (1). Les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent jusqu'à $0^g,032$ de chlorure de cœsium par litre mélangé à $0^g,019$ de chlorure de rubidium, d'après M. Grandeau; cela ne représente pas encore une matière première facile à traiter dans un laboratoire.

Après les eaux minérales, on s'est adressé aux minéraux. Les lépidolites, surtout ceux d'Amérique, renferment 0,3 pour 100 de leur poids de cœsium et autant de rubidium. On en extrait les métaux alcalins en les amenant à prendre la forme d'aluns (2), ou de chloroplatinates (3), ou de carbonates (4), ou de tartrates acides (5), ou enfin de chlorostannates (6).

On sait, en effet, que 100^p d'eau dissolvent à $13^p,5$ d'alun de potassium, $2^p,27$ d'alun de rubidium et $0^p,619$ d'alun de cœsium (7), ce qui permet de les séparer. On sait, d'après les travaux de Redtenbacher, que, à 17°, le chloroplatinate de cœsium est deux fois moins soluble que

---

(1) *Poggend. Ann.*, t. CX, 1860, p. 164, et t. CXIII, p. 337; et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXII, p. 478.

(2) Stolba, *Dingler's polyt. Journ.*, t. CXCVII, p. 336.

(3) Kirchhoff et Bunsen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIV, p. 287. — Bœttger, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCI, p. 126. — Heintz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIV, p. 129; *Bull. Soc. Chim.*, nouvelle série, t. IV, p. 354. — Lecoq de Boisbaudran, *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 551.

(4) Kirchhoff et Bunsen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIV, p. 228.

(5) Allen, *Sillim. Amer. Journ.*, t. XXXIV, p. 367; *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXVIII, p. 82. — Kirchhoff et Bunsen, *Poggend. Ann.*, t. CXIX, p. 1; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 233.

(6) Stolba, *Dingler's polyt. Journ.*, t. CXCVIII, p. 225. — Sharples, *Americ. Chemist.*, 1873, p. 453.

(7) Redtenbacher, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 442; *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 201.

celui de rubidium et environ quinze fois moins que celui de potassium. On a donc pu penser avec raison à employer la précipitation fractionnée pour isoler le sel de cœsium des deux autres.

Kirchhoff et Bunsen ont fait voir que le carbonate de cœsium se dissout avec facilité dans l'alcool absolu, tandis que les carbonates de potassium et de rubidium n'y sont pas solubles. Cette séparation se fait bien si l'on n'a pas de sel de rubidium et si l'on ne se trouve en présence que des carbonates de cœsium et de potassium.

Pour les tartrates, on a remarqué que celui de rubidium est soluble dans $8^p,5$ d'eau bouillante, tandis que celui de cœsium se dissout dans 1^p d'eau bouillante. D'une manière générale, on a vu que les sels simples du cœsium sont les plus solubles, tandis que sels doubles sont les moins solubles des sels alcalins [1].

Tous ces procédés de séparation, qui devaient suivre l'élimination de tous les métaux non alcalins dans des minéraux peu riches en cœsium, rendaient donc peu aisée la fabrication d'un sel pur de cœsium devant servir de point de départ à de nouvelles études sur ce métal.

Il a fallu que M. Pisani [2] vienne montrer que le minéral connu sous le nom de *Pollux*, et dont l'analyse avait été mal interprétée avant lui, contient une forte proportion de cœsium [3]; il a fallu aussi que ce minéral, trouvé

---

(1) GODEFROY, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1876, p. 1365; *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 561.

(2) PISANI, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LVIII, p. 714.

(3) Voici l'analyse de M. Pisani relative au pollux de l'île d'Elbe :

SiO^2 =	44,03
AL^2O^3 =	15,97
Fe^2O^3 =	0,68
CaO =	0,68
Cs^2O =	34,07
Na^2O, Li^2O =	3,88
H^2O =	2,40
	101,71

seulement à l'île d'Elbe en petits fragments, fût découvert en quantités assez considérables en Amérique (États-Unis) pour que l'étude des composés du cœsium pût être reprise.

A la vérité, le pollux d'Amérique est loin d'être aussi riche en cœsium que celui de l'île d'Elbe, ainsi que je le montrerai plus loin, mais il ne contient que des quantités très faibles de potassium et pas de rubidium, au moins dans les échantillons que j'ai eus entre les mains, ce qui est un grand avantage.

D'après M. Cossa (1), l'alun de Vulcano contient des proportions notables de cœsium que l'on peut séparer à l'aide du trichlorure d'antimoine.

EXTRACTION DU CŒSIUM DU POLLUX D'AMERIQUE.

Lorsque l'on attaque le Pollux même finement pulvérisé par les carbonates alcalins fondus, on n'obtient pas de bons résultats si l'on opère sur des quantités de substance un peu considérables. Ainsi, en chauffant 15^{g} de pollux avec 20^{g} de carbonate de potasse et 20^{g} de carbonate de soude pendant plus de 1 heure 30 minutes dans un four à gaz de Perrot, j'ai constaté que près de $\frac{1}{5}$ du minéral n'avait pas été attaqué. De plus, si l'on opérait avec un creuset de nickel, il était généralement percé la première fois qu'il servait. Le récipient en platine étant nécessaire, il n'y avait pas de raisons pour ne pas se servir d'acide fluorhydrique comme réactif d'attaque. Je me suis arrêté au procédé suivant : on verse par petites portions du pollux séché à 130° et réduit en poudre fine dans une capsule de platine contenant un poids d'acide fluorhydrique pur plus de 50 fois supérieur à celui du minéral.

(1) Cossa, *Deutsch. chem. Gesell.*, t. XI, p. 811.

A 130°, le pollux séché perd environ 2 pour 100 de son poids.

En disant que le silicate doit être finement pulvérisé, j'entends que la grosseur moyenne de ses grains doit être d'environ $0^{mm},05$; cette poudre a été passée au travers d'un tamis dont les mailles ont $0^{mm},20$ à $0^{mm},25$ de diamètre, et l'on a pris les parties de la poudre qui ont traversé les premières ce crible.

J'ai dit qu'il fallait que le poids de l'acide fût 50 fois plus fort que celui du minéral. J'ai même indiqué dans une autre publication une proportion double d'acide ([1]). Il y a, en effet, deux conditions à satisfaire : la première est que l'acide soit en grand excès; la seconde est que la poudre de pollux versée dans l'acide ait une hauteur assez grande d'acide à parcourir avant de tomber au fond du récipient. Or, si l'on opère sur de petites quantités, l'acide placé dans la capsule y est contenu sous une faible profondeur. Je me suis assuré que cette considération était sérieuse en attaquant le silicate par une même quantité d'acide insuffisante en opérant dans deux récipients de formes différentes. Dans le premier cas, j'attaquais 1^{p} de pollux par 25^{p} d'acide fluorhydrique placé dans un creuset haut et étroit; le résidu insoluble fut de 5 pour 100 du poids du minéral. Dans le second cas, j'employais pour les mêmes proportions de corps réagissants une capsule de grandes dimensions telles que l'acide s'y trouvait seulement sous une profondeur d'environ $0^{cm},5$. Le résidu fut alors de 13,65 pour 100.

Lorsque j'ai pris 50^{p} d'acide pour 1^{p} de silicate, j'ai obtenu des résidus variant de 1,2 à 1,7 pour 100, à la condition que la hauteur du liquide dans la capsule fût toujours de 3^{cm} à 4^{cm} au moins. Autrement, même en prenant

---

([1]) C. Chabrié, *Comptes rendus,* séance du 29 juillet 1901.

100^p d'acide, on a toujours plus de 2 pour 100 de résidu (2,13 pour 100 dans une opération bien conduite).

Si l'on prend seulement 40^p d'acide, quelle que soit la hauteur du liquide, on a un résidu trop fort; il a été de 2,45 pour 100 dans une opération.

Il est évident que l'on pourra avoir des suprises, puisque le pollux d'Amérique n'est pas pur. S'il est accompagné d'une gangue riche en éléments formant avec l'acide fluorhydrique des sels insolubles, par exemple, il arrivera que le résidu sera plus important même en tenant compte de tout ce qui vient d'être dit.

Dès que l'on a fini de verser graduellement, et en agitant, la poudre dans l'acide, on chauffe jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient tant qu'elle favorise la diminution du résidu insoluble. Il suffit de quelques minutes dans la plupart des cas. Le résidu est toujours noirâtre.

La liqueur est filtrée, après refroidissement, sur du papier à dosage très pauvre en matières minérales dans un entonnoir en platine, puis traitée de manière à séparer la silice et les terres et à ne plus contenir que les oxydes alcalins et alcalino-terreux. Elle est alors additionnée de carbonate d'ammoniaque et évaporée à sec. Le résidu est repris par l'eau et filtré. La liqueur évaporée à sec est mise à digérer avec de l'alcool bouillant pendant 1 heure dans un appareil à reflux. L'alcool dissout le carbonate de cœsium.

On obtient ainsi des résultats satisfaisants, ce dont on peut s'assurer en examinant au spectroscope les divers résidus de chaque séparation, et l'on obtient des nombres concordants.

Dans une opération, j'ai trouvé 13,18 pour 100 d'oxyde de cœsium Cs^2O et dans une autre 12,97 pour 100, ce qui montre que le pollux américain, quoique moins avantageux que celui de l'île d'Elbe, constitue encore un bon minerai de cœsium.

Je me suis proposé de préparer un certain nombre de composés nouveaux du cœsium à l'état de pureté.

J'ai obtenu : le bromure, l'iodure, le fluorhydrate, le fluorure, le chromate, le bichromate, le sulfite, le bisulfite, l'hyposulfite, l'hyposulfate et le vanadate.

Bromure de cœsium. — On a signalé un tribromure et un pentabromure ([1]), deux chlorobromures, et beaucoup de bromures et de chlorobromures doubles. La préparation du monobromure a été réalisée ([2]) dans le but de déterminer certaines propriétés de ce composé, mais personne n'a donné les analyses du produit obtenu, ce qui permet de douter de sa pureté et ce qui explique pourquoi aucun Traité ou Dictionnaire de Chimie ne le mentionne.

Pour l'obtenir, j'ai mêlé deux dissolutions aqueuses chaudes, l'une renfermant 16g,17 de sulfate de cœsium préalablement calciné, l'autre 14g,36 de bromure de baryum hydraté. L'expérience m'a prouvé qu'il faut ajouter une quantité de bromure de baryum un peu supérieure à celle qu'indique la formule. Le liquide a été filtré et évaporé à siccité. Le résidu a été calciné, puis repris par l'eau. La nouvelle solution a été soumise à la cristallisation fractionnée. Il faut prendre la tête de la cristallisation, formée des cristaux les plus petits et les moins nets de contour. On les a séchés sur des plaques poreuses, puis en présence de l'acide sulfurique. L'analyse conduit à la formule CsBr, lorsqu'on les a redissous et que l'on a pris la tête de cette nouvelle cristallisation

---

([1]) WELLS (H.-L.), WHEELER et PENFIELD, *Amer. Journ. of Sc.*, 3e série, t. XLIV, p. 42.

([2]) BEKETOFF (*Bull. Soc. Saint-Pétersbourg*, 4e série, t. II, p. 197) dit avoir préparé ce bromure, mais il semble que d'autres savants, dont je n'ai pas pu trouver les noms, l'avaient obtenu avant lui, car M. A. Ditte (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VIII, p. 419) disait, en se fondant sans doute sur des témoignages antérieurs à 1886, que ce composé, de même que l'iodure, cristallise anhydre.

formée de cristaux ne rétablissant pas la lumière polarisée et très fins.

L'analyse a donné :

I.	Poids de substance	0,3739
	AgBr	0,3320
II.	Poids de substance	0,2345
	AgBr	0,2097
III.	Poids de substance	0,5207
	SO^4Cs^2	0,4293
IV.	Poids de substance	0,2425
	SO^4Cs^2	0,2039

ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour CsBr.
Br	37,78	38,04	»	»	37,64
Cs	»	»	61,93	61,72	62,35

Si l'on avait pris les premiers cristaux formant la tête de la *première cristallisation*, on aurait obtenu déjà des nombres trop forts pour le brome.

Ainsi leur analyse donnait les résultats suivants :

I.	Poids de substance	0,2980
	AgBr	0,2833
II.	Poids de substance	0,3755
	AgBr	0,3566
III.	Poids de substance	0,3614
	AgBr	0,3428

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.
Br	40,43	40,39	40,37

Dans les eaux mères soumises à la cristallisation, on a trouvé un mélange de cristaux formés de trémies opaques et des cristaux transparents et plats.

Ces cristaux analysés au point de vue du brome ont

donné les résultats que voici :

Poids de substance	0,511
AgBr	0,5473

ou en centièmes :

Br	45,57

Il suffirait d'une petite quantité de bromure de sodium pour élever beaucoup la proportion du brome puisque le bromure de sodium renferme 77,67 pour 100 de brome. Le bromure de baryum contenant 52,12 pour 100 de brome agirait dans le même sens que celui de sodium, mais moins activement. D'ailleurs, nous avons dit que la double décomposition paraissait se faire mieux en présence d'un léger excès de bromure de baryum; il était donc à prévoir que l'on aurait ensuite à s'en débarrasser par cristallisation fractionnée.

Iodure de cæsium. — On a décrit des iodobromures et des iodochlorures de cœsium et des iodures doubles. Beketoff (*loc. cit.*) a déterminé la chaleur de formation de $Cs + I + Aq = CsI$ dissous $+ 78\,100^{cal}$, mais n'a pas cherché à préparer le produit pour l'avoir pur et ne parle pas de son analyse. On ne le trouve mentionné dans aucun Traité de Chimie.

Pour obtenir l'iodure CsI j'ai ajouté à une solution parfaitement neutre de sulfate de cœsium ($7^g,22$) une solution d'iodure de baryum jusqu'à cessation de précipitation.

La liqueur filtrée, concentrée à 60° sous pression réduite, a été ensuite placée dans une cloche dans laquelle on a fait le vide, en présence d'acide sulfurique.

Ainsi l'on a vu se former des cristaux d'apparence cubique, très blancs, très nets. Leur analyse a donné

I.	Poids de substance	0,5250
	AgI	0,4762
II.	Poids de substance	0,2980
	SO^4Cs^2	0,2069

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour CsI.
I.............	48,98	»	48,94
Cs............	»	50,96	51,06

Fluorure de cœsium. — Les seuls composés du cœsium contenant du fluor connus actuellement sont le fluosilicate [1], le fluophosphate et le fluodithionate [2]. J'ai cherché à préparer le fluorure par double décomposition entre le fluorure d'argent et le chlorure de cœsium, puis par le fluorure de baryum et le sulfate de cœsium, par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'hydrate et aussi sur le carbonate de cœsium. Je décrirai seulement les opérations qui m'ont donné les meilleurs résultats.

Je ferai seulement la remarque que, même dans les doubles décompositions entre sels neutres, *par voie humide,* il est important d'opérer dans des vases de platine, lorsque l'un de ces sels est un fluorure.

Je suis parti du carbonate de cœsium fait en prenant du sulfate pur qui a été traité par la baryte, dont l'excès a été précipité par un courant de gaz carbonique.

La liqueur filtrée et additionnée des eaux de lavage du précipité a été évaporée à consistance pâteuse à 150°. Cette pâte a été ensuite reprise par l'acide fluorhydrique pur en léger excès, et la solution limpide a été concentrée à l'ébullition.

Lorsqu'elle était presque saturée, elle a été abandonnée dans une cloche renfermant de l'acide sulfurique dans laquelle on a fait le vide. Dans ces conditions on a obtenu seulement un liquide visqueux et quelques cristaux. Pour finir on a dû remplacer l'acide sulfurique par des morceaux de chaux vive. Après plusieurs jours, on a vu se former de longs cristaux transparents extrêmement hygrométriques

(1) Preis, *Journ. für prakt. Chem.*, t. CIII, p. 419.

(2) Weinland et Alfa, *Chem. Centralb.*, t. II, 1899, p. 172.

qui sont du fluorhydrate de fluorure de cœsium, sel dont l réaction est nettement acide.

L'analyse a donné :

I.	Poids de substance	0g,3217
	$CsFl^2$	0,1490
II.	Poids de substance	0,3252
	SO^4Cs^2	0,3432

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour CsFl, HFl.
Fl	22,56	»	22,12
Cs	»	76,84	77,12

Pour transformer ce fluorhydrate en fluorure il faut le décomposer par la chaleur, mais il est nécessaire qu'il soit chauffé en présence d'acide fluorhydrique anhydre, sans quoi l'on obtient un produit dont la solution est fortement alcaline, qui est hygroscopique et qui ne possède pas la composition du fluorure CsFl.

Il suffit donc de mêler au fluorhydrate de cœsium un peu de fluorhydrate d'ammoniaque, ou de chauffer le fluorhydrate de cœsium dans un petit creuset de platine suspendu par un triangle de platine dans un plus grand creuset de platine contenant au fond un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique concentré en quantité insuffisante pour transformer tout le fluorure de calcium en sulfate. On chauffe doucement l'ensemble des deux creusets ouverts jusqu'à cessation de vapeurs.

Le petit creuset contient alors le fluorure neutre de cœsium. Si l'on a chauffé jusqu'à fusion, on trouve un nombre un peu faible pour le fluor.

Analyses :

I.	Poids de matière	0g,5151
	SO^4Cs^2	0,6129
II.	Poids de matière	0,1818
	$CsFl^2$	0,0430

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour CsFl.
Cs	87,55	»	87,51
Fl	»	11,52	12,49

Si l'on évite de dépasser 150°-200°, il reste un peu de fluorhydrate de fluorure non décomposé (environ 1^{mol} de fluorhydrate pour 5^{mol} de fluorure).

Analyses :

I.	Poids de substance	0,2471
	SO^4Cs^2	0,2868
II.	Poids de substance	0,3265
	$CsFl^2$	0,13165

ce qui fait en centièmes :

			Théorie pour CsFl, HFl + 5CsFl.
Cs	85,60	»	85,22
Fl	»	14,61	14,26

Le fluorure CsFl cristallise sous la forme de cubes.

Chromate neutre de cœsium. — J'ai préparé ce sel en belles aiguilles jaune clair, longues de plusieurs centimètres, en traitant le chromate d'argent bien neutre en léger excès par le chlorure de cœsium. Si le chromate d'argent retient un peu de bichromate, le bichromate de cœsium formé, beaucoup moins soluble que le sel neutre, est séparé facilement.

J'ai pris $7^g,93$ de chromate d'argent et 7^g de chlorure de cœsium, et j'ai mêlé les solutions bouillantes de ces sels en agitant constamment. Après filtration et concentration, j'ai vu des cristaux se former. Ils ont été séchés sur la plaque poreuse. Ils ne s'altèrent pas à 100°. L'analyse conduit à la formule CrO^4Cs^2.

Analyses :

Poids de la matière	$0^g,3114$
Cr^2O^3	0,0618
CsCl	0,2766

ou en centièmes :

		Théorie pour CrO^4Cs^2.
Cs	69,99	69,55
Cr	13,69	13,62

Le chromate de cœsium se présente sous la forme de longues aiguilles d'un beau jaune, atteignant plusieurs centimètres de longueur même en opérant sur les faibles quantités indiquées plus haut.

Bichromate de cæsium. — J'ai obtenu ce bichromate en petits cristaux d'un rouge clair éclatant, en dissolvant, dans une solution de chromate neutre, 0,26 pour 100 de son poids d'anhydride chromique.

J'ai pris $0^g,9747$ de chromate neutre en solution et j'ai versé, en remuant, $0^g,2368$ d'anhydride chromique préalablement dissous; puis j'ai concentré, fait cristalliser et sécher à 100° les cristaux obtenus, très stables et anhydres. L'analyse conduit à la formule $Cr^2O^7Cs^2$.

Analyses :

Poids de substance	0,3049
Cr^2O^3	0,0961
CsCl	0,2131

ou, en centièmes :

		Théorie pour $Cr^2O^7Cs^2$.
Cs	55,07	55,09
Cr	21,78	21,61

Les cristaux sont petits, d'un rouge orangé très brillant rappelant beaucoup ceux de bichromate de potasse.

1° *Sulfites de cæsium.* — On a pris 14^g de carbonate de cœsium pur, on les a dissous dans 400^{cm^3} d'*alcool éthylique* marquant 99° et bouillant. On a divisé la solution en deux parties de 200^{cm^3} chacune. L'une d'elles a été saturée de gaz sulfureux sec après 3 heures de passage du gaz. Le bisulfite produit s'est en partie précipité sous la forme d'une poudre blanche. Le tout, liqueur alcoolique et pré-

cipité, a été additionné des 200^{cm^3} de solution alcoolique, de carbonate de cœsium, et a été chauffé 3 heures au bain-marie, avec réfrigérant ascendant. On a ensuite rapidement distillé l'alcool et mis le résidu sur une plaque poreuse portée dans un dessiccateur dans lequel on a maintenu le vide. On a recueilli une masse cristallisée et blanche, soluble dans moins de son poids d'eau à la température de 100°.

On a ainsi obtenu un *sulfate anhydre* et ne contenant pas de *quantités pondérables de sulfite*, ainsi que l'a montré un essai qualitatif.

Analyses :

I.	Poids de matière................	0,1131
	SO^4Ba........................	0,0767
II.	Poids de substance.............	0,0944
	SO^4Cs^2......................	0,0981

ou, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour SO^3Cs^2.
SO^3...........	23,07	»	23,19
Cs.............	»	76,27	76,81

Comme on le voit, le soufre a été dosé en dosant l'acide sulfurique dans le produit soumis à l'oxydation (acide azotique et eau de brome). On n'aurait pas obtenu ce résultat si l'on avait préparé ce sulfite comme on a l'habitude de préparer les sulfites alcalins, *c'est-à-dire en présence de l'eau seule*.

En effet, en recommençant les mêmes manipulations, mais en remplaçant l'alcool concentré (ne contenant que la proportion d'eau nécessaire à la formation du bisulfite) par l'eau seule, j'ai obtenu, même en purifiant le produit par des cristallisations fractionnées, un sulfite de cœsium très bien cristallisé, mais renfermant 9,29 pour 100 d'eau et 3,77 pour 100 d'acide sulfurique.

Analyses :

I.	Poids de substance.............	g 0,3014
	H^2O..........................	0,0280
II.	Poids de substance hydratée....	0,2106
	SO^2..........................	0,0300
III.	Poids de substance.............	0,2155
	SO^4Cs^2........................	0,2001
IV.	Poids de substance.............	0,1904
	SO^4Ba........................	0,0060

(on a dosé ici l'acide sulfurique de la substance sans la soumettre à l'oxydation, de manière à évaluer la proportion de sulfate dont l'analyse qualitative avait démontré la présence).

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	
H^2O....	9,29	»	»	»	correspondant
SO^3....	»	17,80	»	»	à un mélange
Cs......	»	»	68,16	»	de sulfite et
SO^4....	»	»	»	3,77	de sulfate.

Le *bisulfite de cœsium* préparé par l'action du gaz sulfureux en excès sur la solution alcoolique du carbonate de cœsium est, comme le sulfite, formé de cristaux bien blancs, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Il est également anhydre. L'analyse concorde bien avec la formule SO^3CsH pour le bisulfite.

Analyses :

I.	Poids de substance.............	0,1948
	(Après oxydation) SO^4Ba.......	0,2131
II.	Poids de substance.............	0,2149
	SO^4Cs^2........................	0,1809

ou, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour SO^4CsH.
SO^3...........	37,23	»	37,45
Cs............	»	61,79	62,06

Hyposulfite de cœsium. — J'ai fait bouillir pour obtenir ce sel, pendant 45 minutes, 5g de SO^3Cs^2 avec 5g de soufre en fleur et 20cm³ d'eau que l'on renouvelait à mesure qu'elle s'évaporait. Puis on a filtré. La liqueur, évaporée spontanément dans le vide, en présence d'acide sulfurique, a laissé déposer de petits cristaux en aiguilles extrêmement solubles dans l'eau. L'analyse conduit à la formule

$$S^2O^3Cs^2.$$

Analyses :

I.	Poids de substance	0,1560
	(Après oxydation) SO^4Ba	0,1931
II.	Poids de substance	0,1155
	SO^4Cs^2	0,1095

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $S^2O^3Cs^2$.
S	17,00	»	16,97
Cs	»	69,61	70,29

Hyposulfate de cœsium. — On a mêlé deux dissolutions chaudes de sulfate de cœsium et de dithionate de baryum. La première renfermait 20g,996 de sulfate, la seconde 17g,226 de l'hyposulfate. Il faut éviter de dépasser 60°. Puis, après filtration et lavage, on a fait cristalliser dans le vide. On a obtenu de très beaux cristaux incolores, en tables hexagonales bien transparentes mesurant 7mm à 8mm de diamètre, sur une épaisseur de 1mm à 2mm, qui, d'après les mesures de M. Blondel, appartiennent au système rhomboëdrique. Ce composé se comporte comme les hyposulfates sous l'action de la chaleur en se décomposant en sulfite et en sulfate. Il cristallise anhydre. Son analyse lui assigne la formule $S^2O^6Cs^2$.

Analyses :

I.	Poids de substance	0,2760
	(Après oxydation) SO^4Ba	0,3024
II.	Poids de substance	0,1497
	SO^4Cs^2	0,1276

ou, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $S^2O^6Cs^2$.
S.............	15,07	»	15,04
Cs............	»	62,57	62,28

Vanadate de cœsium. — Pour le préparer, on a fait bouillir ensemble $3^g,65$ d'anhydride vanadique et $6^g,5$ de carbonate de cœsium dans 25^{cm^3} d'eau. La solution filtrée abandonne par évaporation ménagée et refroidissement des cristaux répondant à la formule du métavanadate VaO^3Cs.

Analyses :

		g
I.	Poids de substance...............	0,6945
	Va (dosé par la méthode de Roscoë).	0,1527
II.	Poids de substance...............	0,5485
	Va (dosé par la méthode de Roscoë).	0,1210
III.	Poids de substance...............	0,3765
	$PtCl^6Cs^2$........................	0,538

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour VaO^3Cs.
Va.....	21,98	22,05	»	21,98
Cs.....	»	»	56,40	57,25

RECTIFICATION DES VALEURS TROUVÉES POUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES ET LES CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION DE QUELQUES SUBSTANCES DE LA CHIMIE ORGANIQUE A POINT D'ÉBULLITION ÉLEVÉ;

PAR W. LOUGUININE.

J'ai publié il y a 4 ans, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (7e série, t. XIII, 1898), une étude sur les chaleurs spécifiques et les chaleurs latentes de vaporisation d'une série d'alcools, d'acétones, de l'aldéhyde benzoïque et de quelques éthers d'acides bibasiques.

Les chaleurs latentes de vaporisation des liquides ne peuvent être déterminées, comme on le sait, que quand on connaît les chaleurs spécifiques des substances étudiées, entre une température voisine de leur température d'ébullition (prise à la pression barométrique qui existe au moment de l'expérience) et la température ambiante, qui, dans mes recherches, a été généralement voisine de 20°.

La majeure partie des substances dont l'étude a fait le sujet du Mémoire que je viens de citer avaient une température d'ébullition inférieure à 160°, et je me suis servi, pour la détermination de leur chaleur spécifique, d'une étuve mobile et d'un calorimètre fixe décrit dans le Mémoire cité plus haut. L'appareil et la méthode d'expérimentation dont je me suis servi dans ces recherches m'ont donné des résultats d'une grande précision sur lesquels je n'ai aucune raison de revenir. Malheureusement, l'étuve mobile dont je me servais dans ce temps ne pouvait être employée pour des substances dont les températures d'ébullition étaient supérieures à 160°.

Il s'est trouvé, dans la série des corps qui ont été étudiés dans le Mémoire cité plus haut, cinq substances pour lesquelles je n'ai pu me servir de l'étuve mobile telle que je l'avais établie à cette époque, et pour lesquelles je me suis trouvé réduit à l'emploi d'un bain rempli d'une solution de chlorure de zinc plus ou moins concentrée, dans laquelle la substance étudiée (scellée dans une ampoule en argent) était chauffée à la température voulue et transportée à la main dans le calorimètre. Cette méthode, analogue à celle dont se sont servis mes prédécesseurs, entre autres von Reiss [1], ne m'a jamais inspiré une grande confiance; j'y ai eu recours en désespoir de cause, n'en connaissant pas à cette époque de meilleure; mais déjà alors j'ai eu, à plusieurs reprises, l'occasion d'en recon-

(1) *Wied. Ann.*, t. XIII.

naître l'imperfection. Pour plusieurs substances qui avaient été étudiées par von Reiss en employant le bain d'huile, et par moi en me servant de mon étuve mobile, j'ai trouvé les valeurs des chaleurs spécifiques notablement supérieures à celles données par mon prédécesseur.

Pour l'alcool amylique de fermentation, par exemple, j'ai trouvé, à l'aide de l'étuve mobile, entre 130° et 20°, à peu près, la chaleur spécifique = 0°,6955, et von Reiss, entre les mêmes limites de température, en opérant avec le bain, 0,6877. Regnault a trouvé pour le même alcool, entre 117° et 10°, la valeur de la chaleur spécifique = 0,6935, ce qui, ramené aux limites de température entre lesquelles j'ai opéré, donnerait même un nombre légèrement supérieur au mien.

Cet exemple n'est du reste pas le seul.

Pour l'alcool allylique, par exemple, j'ai trouvé (étuve mobile) la chaleur spécifique entre 95°,5 et 20° = 0,6655 (moyenne de deux séries), et von Reiss (bain) = 0,6567, nombre différent de 1,32 pour 100 de celui que j'ai obtenu. Pour me rendre compte de la cause de cette différence, j'ai répété cette détermination en me servant du bain de chlorure de zinc et j'ai obtenu un nombre voisin de celui de von Reiss (0,6540).

Le même fait s'est reproduit dans l'étude de l'oxyde de mésithyle; j'ai trouvé pour la chaleur spécifique de cette substance, prise entre 121° et 21° à peu près (étuve mobile), la valeur de 0,5213, et von Reiss (bain) 0,5130, inférieure de 1,59 pour 100 au nombre que je donne; dans ce cas également, j'ai répété la détermination en me servant du bain de chlorure de zinc et suis retombé sur un nombre très voisin de celui trouvé par von Reiss (0,5126). Le même fait s'est répété dans l'étude de l'acétal (entre 99° et 19°,1 à peu près).

J'ai trouvé pour cette substance, en me servant de l'étuve mobile, 0,5198, et von Reiss, 0,5147, inférieure de 0,98

pour 100 au nombre que j'ai obtenu. Dans ce cas, j'ai pu contrôler la précision de la méthode dont je me suis servi, en employant le calorimètre à vapeur, qui m'a donné pour la chaleur spécifique de l'acétal, entre 100° et 20° à peu près, une valeur égale à 0,5208, à peu près identique au nombre que m'a donné l'étuve mobile.

Dans un cas seulement, von Reiss et moi avons obtenu, à l'aide de deux méthodes absolument différentes, des valeurs très voisines l'une de l'autre (alcool propylique normal).

Ces divers exemples m'ont amené à la conclusion, absolument évidente du reste, exposée dans mon deuxième Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 13 mars 1898, t. VII), que le transport à la main, jusqu'au calorimètre, de la substance échauffée dans le bain amène une perte de chaleur plus ou moins grande, selon l'habileté de l'expérimentateur, mais toujours appréciable. Actuellement, je crois pouvoir compléter ces remarques en affirmant que l'emploi du bain de chlorure de zinc ou d'huile est d'une application extrêmement difficile, surtout quand il s'agit de déterminer les chaleurs spécifiques de substances chauffées à des températures élevées, vers 200° par exemple, vu la grande difficulté qu'il y a de régler le brûleur, de manière à maintenir le bain à une température absolument stable durant un temps suffisamment long pour que la substance étudiée puisse se mettre en équilibre de température avec lui; quelquefois on y réussit, mais l'opération est, dans tous les cas, bien délicate.

Au moment où je faisais mes premières recherches, je ne connaissais que deux moyens de déterminer les chaleurs spécifiques aux températures élevées auxquelles j'avais à opérer : la méthode du bain et la méthode du flacon de Berthelot. Cette dernière exige l'emploi de quantités considérables de substances, dont je ne disposais pas toujours, et présentait une cause d'erreur assez impor-

tante, surtout quand on opérait aux hautes températures, celle provenant de la colonne émergeant du thermomètre, car je devais me servir de thermomètres portant toute leur échelle et ne pouvais, en opérant comme l'indique Berthelot, employer des thermomètres raccourcis, appliquables dans la méthode du bain. Ces considérations m'ont amené à avoir recours au bain en me servant d'une solution de chlorure de zinc.

Depuis lors, j'ai réussi à modifier et à perfectionner mon étuve mobile de manière à pouvoir m'en servir pour les déterminations des chaleurs spécifiques de substances à des températures voisines et même supérieures à 200°. L'appareil modifié dans ce but a été décrit dans le *Journal de Physique,* 3e série, t. X, 1901, p. 5.

Le premier emploi que j'ai fait de cet appareil a été de déterminer les chaleurs spécifiques de cinq des substances, à point d'ébullition élevé, données dans mon deuxième Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XIII).

Les expériences que j'avais à exécuter ont été faites en soudant la substance étudiée dans une ampoule en platine; cette ampoule et la manière de la fermer hermétiquement ont été décrites en détail dans mon Mémoire publié dans le *Journal de Physique* cité plus haut.

J'ai commencé par déterminer la chaleur spécifique de l'ampoule en platine dont je me suis servi, en calculant cette chaleur pour l'ampoule vide, c'est-à-dire en déduisant de la valeur obtenue la chaleur spécifique de l'air qu'elle contenait, mais en tenant compte de la petite quantité d'or qui sert à la fermer en la soudant. J'ai exécuté cette détermination d'abord entre 180° et 20°, et ensuite entre 100° et 20°; j'ai trouvé la chaleur spécifique de l'ampoule pour le premier intervalle de température $= 0,0353$; pour le second $= 0,03300$; à l'aide de ces deux nombres, j'ai établi une table des chaleurs spécifiques de l'ampoule,

que j'ai employée dans le calcul de mes expériences suivant les températures auxquelles j'ai opéré.

Les thermomètres dont je me suis servi dans ces expériences pour déterminer la température de l'ampoule ont été construits par Baudin; ils étaient courts et portaient des divisions vers 0°, puis une ampoule plus ou moins grande, et, au-dessus d'elle, une échelle portant 20 degrés divisés en cinq parties; on déterminait à la lunette le $\frac{1}{10}$ d'une division, c'est-à-dire le $\frac{1}{50}$ d'un degré.

La série des thermomètres dont je disposais portaient des échelles de température allant de 60° à 220°. Ces thermomètres ont été vérifiés à la Section technique de la Reichanstalt de Charlottenbourg près de Berlin, qui m'a donné les Tables de correction de ces instruments avec une précision de $\frac{1}{100}$ de degré. Le thermomètre, plongeant dans le calorimètre, était du type généralement usité en calorimétrie, et portait 50 divisions pour chaque degré. Je renvoie, pour les détails du mode d'expérimentation dont je me suis servi dans ces recherches, à mon Mémoire publié dans le tome X (3e série) du *Journal de Physique* de Paris, déjà cité.

I.

1. — Chaleur spécifique de l'acétone méthylhexylique soigneusement purifié et analysé.

L'analyse de la substance a donné :

	Trouvé.	Théorie pour 100.
H	12,62	12,50
C	74,92	75,00

On a versé dans la chaudière un mélange de cumène et de benzoate de méthyle.

J'ai trouvé pour la chaleur spécifique de cette substance

les valeurs suivantes entre :

Pour 100.		Pour 100.	
172,54	et	23,36	0,5731
171,04	et	22,48	0,5707
171,24	et	22,91	0,5731

Les limites de température entre lesquelles les expériences ont été faites étant très voisines entre elles, je crois pouvoir prendre la moyenne des trois déterminations égale à 0,5723 comme valeur de la chaleur spécifique de l'acétone méthylhexylique pour l'intervalle de température entre 172° et 23°; l'expérience extrême diffère de cette moyenne de 28 pour 100.

J'avais trouvé, pour la même substance et pour l'intervalle de température entre 167°-169° et 21°-21°,5, en me servant du bain de chlorure de zinc, la valeur de la chaleur spécifique égale à 0,5523, moyenne de trois expériences, l'expérience extrême différant de cette moyenne de 0,6 pour 100. Von Reiss avait trouvé, en se servant également d'un bain d'huile, une valeur très voisine, = 0,5530.

2. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DU GLYCOLÉTHYLÉNIQUE.

L'analyse du glycol a donné :

	Théorie.	Théorie pour 100.
H	9,80	9,67
C	38,81	38,71

On a versé dans la chaudière un mélange de cumène et de benzoate de méthyle.

Les expériences ont été faites entre 195° et 20° à peu près et ont donné pour la chaleur spécifique de cette substance :

1	0,6782
2	0,6829
3	0,6812
Moyenne	0,6808

L'expérience extrême en diffère de 0,38 pour 100.

Il a été versé dans la chaudière un mélange de 4 parties de benzoate de méthyle et de 1 partie de cumène.

Les expériences ont été faites entre 178° et 21° à peu près, et m'ont donné pour la valeur de la chaleur spécifique :

1	0,4442
2	0,4459
3	0,4430
4	0,4482
Moyenne..............	**0,4453**

L'expérience extrême en diffère de 0,65 pour 100.

En me servant du bain de chlorure de zinc, j'avais trouvé pour la chaleur spécifique de cette substance, entre 172° et 22°, une valeur notablement inférieure, **0,4282**, moyenne de quatre expériences dont l'expérience extrême diffère de 0,72 pour 100.

5. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'ÉTHER DIÉTHYLOXALIQUE.

L'analyse de la substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H...............	6,94	6,84
C...............	49,32	49,31

On a versé dans la chaudière un mélange de 4 parties de benzoate de méthyle et de 1 partie de cumène.

Les expériences ont été faites entre 180° et 21° à peu près ; elles m'ont donné pour la chaleur spécifique de cet éther les valeurs suivantes :

1..........................	0,4812
2..........................	0,4827
3..........................	0,4814
Moyenne.............	**0,4818**

L'expérience extrême en diffère de 0,19 pour 100.

En employant le bain de chlorure de zinc, j'avais trouvé

pour la chaleur spécifique du même éther, entre 185° et 23°,8 à peu près, la valeur de 0,4752 comme moyenne de trois expériences, dont l'expérience extrême diffère de 0,53 pour 100.

Comme on le voit par ces comparaisons, j'ai obtenu pour les chaleurs spécifiques, en me servant de la chaudière mobile, des valeurs notablement supérieures à celles trouvées en employant le bain de chlorure de zinc.

D'après ce que j'ai déjà indiqué, ces résultats n'ont rien de surprenant, car en me servant de la chaudière mobile je pouvais maintenir l'ampoule contenant la substance étudiée à une température absolument stable durant un intervalle de temps très long, par exemple 1 heure et demie et même plus; je pouvais, par conséquent, être parfaitement assuré que l'ampoule avait eu le temps de se mettre en équilibre de température avec l'étuve, ce qui ne pouvait pas ou ne pouvait avoir que très difficilement lieu en employant un bain de chlorure de zinc ou d'huile.

Dans ce genre de recherches, il est évident que ce sont les nombres les plus élevés qui méritent le plus de confiance, car il ne peut y avoir de surchauffe lors de ces déterminations, et l'on peut au contraire toujours craindre que la substance étudiée n'ait pas été suffisamment échauffée. De plus, l'étuve mobile permet de faire tomber la substance échauffée dans le calorimètre d'une manière automatique, sans perte appréciable de chaleur, et d'éviter par conséquent le refroidissement qui se produit forcément lors du transport de la substance à la main, depuis le bain jusqu'au calorimètre.

Ces considérations, ainsi que le plus grand degré de concordance entre les expériences faites en dernier lieu, m'ont amené à donner la préférence aux valeurs obtenues pour les chaleurs spécifiques des liquides à l'aide de l'étuve mobile, comparativement à celles que j'ai publiées dans mon Mémoire précédent.

En introduisant les valeurs ainsi obtenues pour les chaleurs spécifiques dans le calcul des chaleurs latentes de vaporisation, ces dernières se sont trouvées naturellement modifiées, et je me vois obligé de rectifier des nombres que j'avais regardés comme définitifs. Je crois néanmoins de mon devoir de faire cette rectification et de ne pas encombrer plus longtemps la littérature scientifique de données imparfaites.

Les calculs qui suivent ont donc été faits en partant des nombres que je donne actuellement pour les chaleurs spécifiques des cinq substances pour lesquelles ces valeurs avaient été primitivement déterminées à l'aide du bain de chlorure de zinc. Ces nouveaux nombres ont été introduits dans le calcul des chaleurs latentes de vaporisation, en me servant pour cela des valeurs données dans mon deuxième Mémoire *Sur les chaleurs latentes de vaporisation*, c'est-à-dire des valeurs expérimentales trouvées pour les chaleurs cédées au calorimètre par la vapeur se condensant dans le réfrigérant, et se refroidissant jusqu'à équilibre de température avec l'eau du calorimètre. Ces valeurs, ainsi que les variations des températures d'ébullition avec la pression, avaient été déterminées avec beaucoup de soin, et je les regarde comme absolument exactes.

Je crois indispensable de faire, à propos des expériences qui suivent, ainsi que de toutes les déterminations des chaleurs latentes de vaporisation, une remarque fondamentale. Les valeurs tirées de la formule Trouton ne permettent de conclure d'une manière absolument certaine à la non-polymérisation des molécules liquides des substances étudiées qu'après la détermination de la densité de leur vapeur, prise aussi près que possible de leur température d'ébullition ($H = 760^{mm}$). Ce n'est que dans le cas où la densité de la vapeur ayant été trouvée normale, et la valeur tirée de la formule Trouton, voisine de 20°,

que l'on peut affirmer que la molécule liquide n'est pas polymérisée. C'est la raison qui m'a fait déterminer les densités des vapeurs de quelques-unes des substances sur lesquelles j'ai opéré; j'ai exécuté ces déterminations dans tous les cas où je pouvais avoir des doutes sur le degré de polymérisation de leurs molécules liquides. Je compte du reste revenir sur ce sujet dans un prochain Mémoire.

Avant de passer à ces calculs, je crois utile de rappeler la signification de quelques termes employés dans mes Mémoires précédents.

1° T indiquait la température d'ébullition de la substance à la pression barométrique qui avait lieu au moment de l'expérience; cette température a été obtenue en tenant compte de la variation de la température d'ébullition du liquide avec la pression, variation qui a été déterminée avec beaucoup de soin.

2° t' indiquait la température jusqu'à laquelle le liquide condensé se refroidit en se mettant en équilibre de température avec l'eau du calorimètre (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIII, p. 48).

3° Q indiquait la chaleur dégagée dans le calorimètre par la condensation de 1g de liquide et son refroidissement de T à t'.

4° c indiquait la chaleur spécifique du liquide déterminée entre une température voisine de sa température d'ébullition et la température ambiante (*voir* plus haut).

II.

I. — Détermination de la chaleur latente de vaporisation du glycol éthylénique.

(*a*) $Q = 308^{Cal},18$; $(T - t')C = 173,46 \times 0,6808 = 118^{Cal},09$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$308^{Cal},18 - 118^{Cal},09 = 190^{Cal},09.$$

(*b*) $Q = 309^{Cal},36$; $(T - t')C = 173,55 \times 0,6808 = 118^{Cal},15$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$309^{Cal},36 - 118^{Cal},15 = 191^{Cal},21.$$

(c) $Q = 309^{Cal},15$: $(T - t')C = 117^{Cal},74$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$309^{Cal},15 - 117^{Cal},74 = 191^{Cal},41.$$

Nous trouvons ainsi, pour la chaleur latente de vaporisation de ce glycol, les valeurs suivantes :

	Cal
(*a*)	190,09
(*b*)	191,21
(*c*)	191,41
Moyenne.............	**190,90**

L'expérience extrême en diffère de 0,42 pour 100.

En introduisant dans le calcul la valeur de la chaleur spécifique de ce glycol, déterminée précédemment, j'avais obtenu, pour la chaleur latente de vaporisation de cette substance, le nombre 194,49, supérieur à celui que je regarde comme définitif de 1,89 pour 100, c'est-à-dire presque de 2 pour 100.

J'ai déterminé la densité de la vapeur de deux des substances que j'avais étudiées, en me servant de la méthode Dumas, qui donne des résultats beaucoup plus précis que la méthode Mayer.

La densité de la vapeur de ce glycol, déterminée à l'aide de la méthode Dumas à une température supérieure d'à peu près 25° à sa température d'ébullition, m'a donné :

Température du bain, 222°,8; point d'ébull., 197°,37.

$$d = 2,192; \quad d \times 28,9 = 63,34 = M,$$
$$d = 2,186; \quad d \times 28,9 = 63,17 = M,$$

Moyenne pour M.	63,25
Théorie	62,00

Comme on le voit, cette vapeur n'est pas polymérisée.

L'analyse de l'échantillon qui a servi à cette détermination a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H	9,75	9,67
C	38,93	38,71

La densité de la vapeur ayant été trouvée normale, j'ai pu déterminer la valeur donnée pour ce glycol par la formule Trouton.

Elle est

$$\frac{62 \times 190,90}{273 + 197,37} = 25,16.$$

La conclusion à laquelle j'étais arrivé dans mon précédent Mémoire se trouve donc confirmée, malgré la valeur supérieure trouvée en dernier lieu pour la chaleur spécifique.

La molécule du glycol éthylénique est par conséquent polymérisée.

Néanmoins, comme le glycol contient deux fois le groupe oxhydrile, on pouvait s'attendre à ce que la formule Trouton donnât une valeur encore plus grande.

2. — CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE.

(*a*) $Q = 199,19;\qquad (T - t')C = 181,34 \times 0,5579 = 101^{\text{Cal}},17.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$199^{\text{Cal}},19 - 101^{\text{Cal}},17 = 99^{\text{Cal}},02.$$

(*b*) $Q = 198,82;\qquad (T - t')C = 181,47 \times 0,5579 = 101^{\text{Cal}},24.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$198^{\text{Cal}},82 - 101^{\text{Cal}},21 = 97^{\text{Cal}},58,$$

(*c*) $Q = 199,67;\qquad (T - t')C = 180,82 \times 0,5579 = 100^{\text{Cal}},88.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$199^{\text{Cal}},67 - 188^{\text{Cal}},88 = 98^{\text{Cal}},79.$$

Nous avons ainsi pour les chaleurs latentes de vaporisation de cet alcool :

	Cal
(*a*)	99,02
(*b*)	97,58
(*c*)	98,79
Moyenne	**98,46**

dont l'expérience extrême diffère de 0°, 89 pour 100.

Dans un Mémoire précédent, j'avais trouvé la chaleur latente de vaporisation de l'alcool benzylique $= 101^{Cal},44$, nombre supérieur de 3 pour 100 à celui qui vient d'être donné et que je regarde comme définitif.

La valeur donnée par la formule Trouton devient :

$$\frac{108 \times 98,46}{478,55} = 22,22.$$

Ce nombre pouvait paraître trop faible pour une substance contenant le groupe OH.

Pour éclaircir ce fait, j'ai déterminé la densité de la vapeur de cet alcool, également à l'aide de la méthode de Dumas, à une température supérieure d'à peu près 30° à sa température d'ébullition.

Analyse de l'échantillon qui a servi à cette détermination :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H......................	7,44	7,47
C......................	77,90	77,78

(1) $d = 4,323$; $4,323 \times 28,9 = 124,92 = M$.

(2) $d = 4,236$; $4,236 \times 28,9 = 122,43 = M$.

Moyenne.......	123,67 = M
Théorie........	108

La densité de la vapeur est, par conséquent, supérieure à la densité théorique. Je n'étais pas outillé de manière à pouvoir déterminer quantitativement l'effet de cette poly-

mérisation de la vapeur de l'alcool benzylique, comme Berthelot et Ogier l'ont fait pour la vapeur de l'acide acétique, je me contente d'indiquer une cause de la faible valeur donnée par la constante Trouton. Il me paraît néanmoins qu'elle seule n'est pas suffisante pour en rendre compte, la polymérisation de la vapeur n'étant pas suffisamment accentuée pour cela.

J'ai déjà indiqué dans mon précédent Mémoire, comme observation empirique, ce fait que l'influence du groupe oxhydrile diminuait à mesure que la grandeur de la molécule dont il fait partie augmente. L'influence de ce groupe se fait sentir le plus dans l'alcool méthylique; elle est déjà moindre pour l'hydrate d'amylène; elle devrait, en suivant la même marche, être encore moindre dans l'alcool benzylique.

Je répète : ce n'est là du reste qu'une observation purement empirique.

3. — Aldéhyde benzoïque.

(*a*) $Q = 155,72$; $(T - t')c = 155,38 \times 0,4453 = 69^{\text{Cal}},19$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$155^{\text{Cal}},72 - 69^{\text{Cal}},19 = 86^{\text{Cal}},535.$$

(*b*) $Q = 155,57$; $(T - t')c = 154,942 \times 0,4453 = 68^{\text{Cal}},99$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$155^{\text{Cal}},57 - 68^{\text{Cal}},99 = 86^{\text{Cal}},58.$$

(*c*) $Q = 155,62$; $(T - t')c = 155,11 \times 0,4453 = 69^{\text{Cal}},07$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$155^{\text{Cal}},62 - 69^{\text{Cal}},07 = 86^{\text{Cal}},85.$$

Nous avons ainsi :

	Cal
(*a*)............................	86,53
(*b*)............................	86,58
(*c*)............................	86,58
Moyenne................	86,55

Les expériences se confondent presque avec cette moyenne.

Dans mon précédent Mémoire j'ai trouvé pour la chaleur latente de vaporisation de cette substance $89^{Cal},23$, supérieure d'à peu près 3 pour 100 à celle que je regarde comme définitive.

La substance ne contenant pas de groupe oxhydrile, je n'avais aucune raison de supposer que la molécule liquide fût polymérisée ; j'ai cru par conséquent inutile de prendre la densité de sa vapeur.

La formule de Trouton donne pour cette substance :

$$\frac{106 \times 86,55}{451,6} = 20,30.$$

J'en conclus qu'en effet la molécule de ce liquide n'est pas polymérisée, ce qui était à prévoir.

4. — Acétone méthylhexylique.

(*a*) $Q = 155,86$; $(T - t')C = 148,32 \times 0,5723 = 84^{Cal},88$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$155^{Cal},86 - 84^{Cal},88 = 70^{Cal},98.$$

(*b*) $Q = 155,62$; $(T - t')C = 148,03 \times 0,5723 = 84^{Cal},72$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$155^{Cal},62 - 84^{Cal},72 = 70^{Cal},90.$$

(*c*) $Q = 156,48$; $(T - t')C = 147,80 \times 0,5723 = 84^{Cal},58$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$156^{Cal},48 - 84^{Cal},58 = 70^{Cal},90.$$

(*d*) $Q = 156,72$; $(T - t')C = 148,61 \times 0,5723 = 58^{Cal},05$.

Chaleur latente de vaporisation :

$$156^{Cal},72 - 58^{Cal},05 = 71^{Cal},67.$$

Nous avons pour la chaleur latente de vaporisation de

l'acétone méthylhexylique :

	Cal
(*a*)	70,98
(*b*)	70,90
(*c*)	70,90
(*d*)	71,67
Moyenne................	**71,11**

L'expérience extrême en diffère de 0,79 pour 100.

Dans ce cas également j'ai cru inutile de prendre la densité de la vapeur.

La formule de Trouton donne pour cette substance

$$\frac{128 \times 71,11}{445,94} = 20,41.$$

La molécule liquide n'est donc pas polymérisée, ce qui, du reste, est le cas pour tous les acétones que j'ai étudiés.

En introduisant dans le calcul la valeur de la chaleur spécifique déterminée par la méthode du bain, j'avais obtenu pour la chaleur latente de vaporisation de cet acétone la valeur de 74,17, de beaucoup supérieure à celle que je regarde comme définitive.

5. — Éther diéthyloxalique.

(*a*) $Q = 144,92$; $(T - t')c = 160,18 \times 0,4818 = 77^{Cal},17.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$144^{Cal},92 - 77^{Cal},17 = 67^{Cal},75.$$

(*b*) $Q = 145,29$; $(T - t')c = 161,26 \times 0,4818 = 77^{Cal},69.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$145^{Cal},29 - 77^{Cal},69 = 67^{Cal},60.$$

(*c*) $Q = 144,56$; $(T - t')c = 159,93 \times 0,4818 = 77^{Cal},05.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$144^{Cal},56 - 77^{Cal},05 = 67^{Cal},51.$$

(*d*) $Q = 144,36$; $(T - t')c = 159,87 \times 0,4818 = 77^{Cal},02.$

Chaleur latente de vaporisation :

$$144^{Cal},36 - 77^{Cal},02 = 67^{Cal},34.$$

Nous avons pour la valeur de la chaleur latente de vaporisation de l'éther diéthyloxalique :

	Cal
(*a*)	67,75
(*b*)	67,60
(*c*)	67,51
(*d*)	67,34
Moyenne	**67,58**

L'expérience extrême en diffère de 0,35 pour 100.

Dans le calcul fait, en introduisant la valeur de la chaleur spécifique déterminée à l'aide du bain de chlorure de zinc, j'avais trouvé pour la chaleur latente de vaporisation du même éther $68^{Cal},77$, valeur supérieure de 1,8 pour 100 à celle que je regarde comme définitive. J'ai également cru inutile dans ce cas de prendre la densité de la vapeur.

La formule de Trouton donne, en y introduisant la valeur de la chaleur de vaporisation que je regarde comme définitive,

$$\frac{146 \times 67,58}{458,19} = 21,53.$$

Nous pouvons par conséquent regarder les molécules liquides de cet éther comme n'étant pas polymérisées. On voit ainsi que les valeurs des chaleurs latentes de vaporisation de cinq des substances dont j'ai repris l'étude, et dont les chaleurs spécifiques ont été redéterminées à l'aide de la nouvelle étuve mobile, sont notablement inférieures à celles données précédemment (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIII), et cela parce que les valeurs des chaleurs spécifiques introduites dans les derniers calculs sont beaucoup plus grandes que celles trouvées antérieurement.

Néanmoins, les conclusions auxquelles je suis arrivé dans mon deuxième Mémoire à l'égard de ces cinq substances se trouvent maintenues, malgré ce changement trouvé pour les valeurs des chaleurs spécifiques.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DES MÉTALLOIDES DE LA DEUXIÈME FAMILLE;

PAR MM. DE FORCRAND ET FONZES-DIACON.

Parmi les composés hydrogénés saturés des métalloïdes de la famille de l'oxygène, l'eau seule est parfaitement connue au point de vue physique; il existe encore quelques divergences au sujet des propriétés de l'hydrogène sulfuré; quant à l'hydrogène sélénié et à l'hydrogène telluré, leurs données physiques fondamentales ont été jusqu'ici très incomplètement étudiées; de sorte qu'il est difficile de comparer rigoureusement ces quatre hydrures.

Ce fait tient évidemment à la difficulté de préparer à l'état de pureté ces deux derniers gaz, que l'on obtient ordinairement mélangés d'un grand excès d'hydrogène, à leur altération assez rapide dès la température ordinaire, et aussi à leurs propriétés toxiques, que Berzélius avait déjà signalées à propos de l'hydrogène sélénié.

Aussi avons-nous été conduits à déterminer les principales constantes et données physiques relatives à l'hydrogène sélénié et à l'hydrogène telluré, en utilisant pour les préparer une méthode générale indiquée par l'un de nous (¹).

Cette méthode consiste à décomposer par l'eau ou par les acides les combinaisons métalloïdiques de l'aluminium

$$Al^2M^{(VI)} + 3H^2O = Al^2O^3 + M^{(VI)}H^6,$$

(¹) FONZES-DIACON, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1314.

et se trouve basée sur la grande chaleur d'oxydation de l'aluminium, qui passe à l'état d'hydrate, d'oxyde ou de sel, tandis que l'hydrure se dégage. $M^{(VI)}$ peut être P^2, As^2, S^3, Se^3, Te^3.

Quant à la préparation des composés $Al^2M^{(VI)}$, elle ne présente pas de difficultés spéciales. Le mélange de l'aluminium et du métalloïde est fait à l'avance, en proportions convenables et bien intime, et placé dans un creuset avec un fragment de ruban de magnésium qui plonge dans la masse et dont on enflamme l'autre extrémité. La réaction s'effectue violemment et la combinaison se trouve fondue au fond du creuset.

Les séléniure et tellurure d'aluminium ainsi préparés ont exactement la composition Al^2Se^3 et Al^2Te^3. Ils forment une masse noirâtre à cassure grise avec aspect métallique, sans aucun excès de l'un ou l'autre des deux éléments en présence.

A l'air humide ils dégagent très vite l'odeur si caractéristique des deux gaz H^2Se et H^2Te. Un fragment de tellurure d'aluminium placé sur une feuille de papier ou sur une table blanche laisse bientôt tout autour une large tache noire de tellure provenant de la décomposition de l'hydrure.

Nous étudierons les trois hydrures dans l'ordre suivant :
Hydrogène sélénié;
Hydrogène telluré;
Hydrogène sulfuré.

I. — Hydrogène sélénié.

La préparation de ce gaz pur et sec au moyen du séléniure d'aluminium Al^2Se^3 est très simple. Il suffit de faire agir quelques gouttes d'eau froide sur ce séléniure.

L'action toxique du gaz étant particulièrement redoutable, nous avons presque constamment opéré en intro-

duisant un fragment de séléniure d'aluminium dans une cloche pleine de mercure renversée sur la cuve à mercure, et en ajoutant un peu d'eau froide. L'attaque se fait lentement, et, si l'on a soin d'employer un excès de séléniure d'aluminium, le gaz obtenu est parfaitement sec, les moindres traces d'humidité réagissant sur le séléniure en excès. On laissera donc l'attaque se continuer jusqu'à ce que le niveau du mercure dans la cloche reste constant pendant une heure ou deux, et l'on fera passer le gaz dans une autre éprouvette pleine de mercure pour séparer l'hydrate d'alumine qui reste adhérent au verre.

On pourra, de la même manière, le transvaser dans les appareils destinés à l'étudier, sans être aucunement incommodé dans ces opérations, comme on le serait s'il fallait employer un courant gazeux provenant d'un appareil générateur.

Cette méthode est précieuse, car il suffit de quelques bulles d'hydrogène sélénié répandues dans l'atmosphère du laboratoire pour produire une action fâcheuse et particulièrement tenace sur les organes respiratoires.

Nous nous sommes assurés d'ailleurs que le gaz ainsi obtenu est absolument pur et complètement absorbable par la potasse, du moins si l'on a soin de l'employer peu de temps après sa préparation et de le préserver de l'action d'une lumière vive.

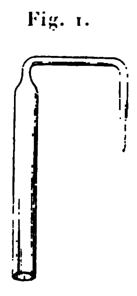
Cependant, cette action décomposante est plus lente que ne le ferait supposer la formation très endothermique ($-24^{\mathrm{Cal}},6$) de ce gaz. Ainsi, après une semaine d'exposition en pleine lumière et en présence du mercure, un échantillon d'hydrogène sélénié pur ne contenait encore que 15 pour 100 d'hydrogène, et après 4 mois 43 pour 100. A l'obscurité, il n'y a aucune trace de décomposition au bout de 2 ou 3 jours.

Nous avons déterminé pour l'hydrogène sélénié :

La température d'ébullition ;
La densité à l'état liquide ;
La température de fusion ;
La solubilité dans l'eau ;
La courbe des tensions de vapeur ;
Les tensions de dissociation de l'hydrate.

1° *Température d'ébullition.* — L'appareil que nous avons employé est une sorte de tube en U (*fig.* 1) renversé, de 30^{cm} environ de hauteur, dont la branche ouverte a 18^{mm} de diamètre intérieur et est soudée par un tube

Fig. 1.



plus étroit à la branche fermée, qui n'a que $2^{mm},5$ de diamètre intérieur. C'est dans cette dernière partie étroite que se condensera le gaz liquéfié.

L'appareil étant plein de mercure, on y introduit, par transvasement sur la cuve, le gaz préparé à l'avance, et l'on transporte la branche ouverte sur une cuve profonde où on la maintient avec un support à pince. On refroidit alors la branche fermée en la plongeant dans un bain de chlorure de méthyle traversé par un courant d'air sec. Un peu au-dessous de — 40° le gaz se condense en un liquide incolore dans la branche fermée, tandis que le mercure monte dans la branche ouverte. On cherche alors, en faisant varier lentement la température du bain, à quel moment la pression devient égale à 760^{mm}. Nous avons

trouvé ainsi — 42° pour le point d'ébullition sous la pression normale [1].

Précédemment, M. Olszewski [2] avait trouvé — 41°, en opérant avec un gaz préparé par la réaction de Berzélius (attaque du séléniure de fer par l'acide chlorhydrique dilué). Les deux nombres sont extrêmement voisins.

2° *Densité à* — 42°. — Le même appareil nous a permis de déterminer la densité à l'état liquide, à la température de l'ébullition.

On répète l'expérience précédente en ayant soin de viser, au moyen d'un cathétomètre, la hauteur du liquide condensé dans la branche étroite, au-dessus de son extrémité fermée, et au moment où la pression est devenue égale à 760^{mm}. Cette mesure ne présente pas de difficulté si l'on emploie, pour contenir le bain de chlorure de méthyle, ces éprouvettes à espace annulaire vide qui rendent aujourd'hui de si grands services.

Au même moment, on marque sur le tube large le niveau du mercure, et l'on avait eu soin de le marquer également au début de l'expérience, sous la pression atmosphérique, alors que tout l'appareil était rempli de gaz.

A la fin de l'expérience, on détache le petit tube fermé et l'on détermine, par pesée, la quantité d'eau qui y occupe le même volume que le gaz liquéfié. On détermine aussi, par l'écoulement de l'eau d'une burette graduée, le volume compris entre les deux marques faites sur le tube large. On a ainsi les éléments du calcul de la densité.

Nous avons trouvé, par cette méthode, dans deux expériences concordantes, le nombre 2,12 pour la densité de l'hydrogène sélénié liquide à — 42°. Le volume molécu-

---

(1) Toutes nos mesures de températures basses ont été effectuées avec des thermomètres en dixièmes de degré, à toluène, construits par M. Baudin, et gradués par comparaison avec le thermomètre à hydrogène. Le zéro avait été vérifié.

(2) OLSZEWSKI, *Bull. Acad. Cracovie*, 1890, p. 57. — *Jahresbericht der Chemie*, t. I, 1890, p. 477.

laire $\frac{PM}{D}$ est donc 38,20. Comme contrôle, nous avons déterminé, avec le même appareil, la densité de l'ammoniac liquéfié, que nous avons trouvée égale à 0,61. Les expériences de Ph. Joly (¹) avaient donné 0,62.

3° *Température de fusion ou de solidification.* — On s'est encore servi du même appareil, mais en ayant soin d'ajouter de la neige carbonique au bain de chlorure de méthyle préalablement refroidi à — 45° par un courant d'air sec. On obtient ainsi immédiatement une température de — 85° à — 86°. Lorsqu'on plonge la pointe fermée dans ce bain, le gaz n'a pas le temps de se réunir en masse liquide au fond du tube; il se fige en parcelles solides et séparées contre les parois.

On peut alors saisir exactement à quel moment ces parcelles fondent en gouttelettes et se rassemblent brusquement à la partie inférieure, en suivant la marche très lentement ascendante du thermomètre. A — 64° le phénomène est très net. Ce résultat a été contrôlé par plusieurs expériences.

Le point de fusion de l'hydrogène sélénié pur et sec est donc — 64°.

M. Olszewski avait indiqué une température un peu plus basse : — 68°.

4° *Solubilité dans l'eau.* — La plupart des Ouvrages classiques enseignent que l'hydrogène sélénié est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'hydrogène sulfuré. Berzélius dit seulement qu'il *paraît être* plus soluble. En réalité, la solubilité est sensiblement la même et plutôt un peu plus faible pour H^2Se.

Pour la déterminer, nous nous sommes servis d'une cloche à gaz étroite, graduée en dixièmes de centimètre cube (Baudin), suivant la méthode de M. Berthelot pour

(¹) *Rép. Chim. pure,* t. III, p. 369.

les tubes gazométriques. On y introduit exactement $0^{cm^3},7$ d'eau bouillie, puis un excès de gaz. Après agitation, la cloche a été abandonnée pendant plusieurs heures à la pression atmosphérique et à la température constante de $+13°,2$. La diminution de volume, toutes corrections faites, était de $2^{cm^3},32$. La solubilité est donc de $3^{vol},31$ à $+13°,2$.

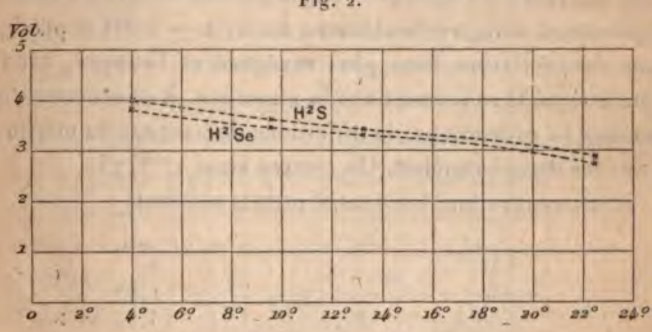
De la même manière, nous avons trouvé :

A +22°,5	2vol,70
A + 9,65....................	3,43
A + 4........................	3,77

Ce dernier nombre est peut-être un peu faible, l'agitation ne pouvant pas être prolongée beaucoup à $+4°$ à cause de la formation possible de l'hydrate cristallisé dont on doit éviter la production dans ces expériences. Pour cette même raison, nous n'avons pas pu déterminer la solubilité à des températures plus voisines de 0°.

La courbe (*fig.* 2) résume ces résultats et donne en

Fig. 2.



même temps la solubilité de l'hydrogène sulfuré aux mêmes températures.

5° *Tensions de vapeur*. — M. Olszewski avait déjà publié les nombres suivants :

T........	0°	18°	52°	100°	139°	(Tempér. critique)
P........	$6^{atm},6$	$8^{atm},6$	$21^{atm},5$	$47^{atm},1$	91^{atm}	(Pression critique)

Les deux premiers points sont indiqués sur la figure 3 (courbe II, O.); mais il paraît certain que le premier est trop élevé et le second trop bas, d'après la forme générale de la courbe.

Nous avons déterminé deux points, l'un au voisinage de 0°, l'autre vers + 30°, en nous servant de l'appareil Cailletet; cette méthode nous a donné :

T............	+ 0°,2	+30°,8
P............	5^{atm},5	12^{atm}

Afin d'avoir un point intermédiaire entre — 42° et + 0°,2, nous avons introduit environ 10$^{cm^3}$ de gaz hydrogène sélénié pur dans la branche fermée et courte d'un tube en U semblable à un *tube de Mariotte*. La branche longue et ouverte, pleine de mercure, avait une hauteur d'environ 60^{cm}.

La partie inférieure de l'appareil plongeait dans un bain de chlorure de méthyle refroidi peu à peu par un courant d'air sec. La température s'abaissant lentement, on constate que le niveau du mercure dans la grande branche s'abaisse également, mais très lentement aussi. A — 30° il se produit une dénivellation bien plus marquée et brusque, tandis que le liquide se forme dans la chambre. A ce moment, on mesure la pression par la différence de hauteur du mercure dans les deux branches. On trouve ainsi 1^{atm},75.

Nous avons donc les quatre points suivants :

o	atm
—42	1
—30	1,75
+ 0,2	5,5
+30,8	12

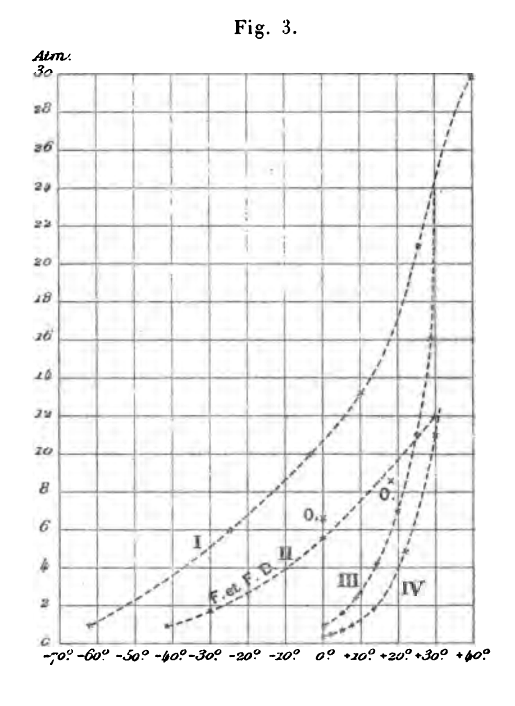
qui suffisent pour construire la courbe (*fig.* 3, courbe II, F. et F. D.). Elle a une forme très régulière et se trouve être sensiblement parallèle à la courbe I, qui est celle des tensions de vapeur de l'hydrogène sulfuré d'après les données de Regnault.

Nos nombres d'expériences permettent de calculer la chaleur de volatilisation moléculaire de l'hydrogène sélénié, en appliquant la formule de Clapeyron. On trouve ainsi :

			Cal
De -42°	à -30°	....	5,19
De -30	à $+0,2$	....	5,00
De $+0,2$	à $+30,8$	....	4,20
De -42	à $+0,2$	....	5,06
De -30	à $+30,8$	....	4,67
De -42	à $+30,8$	....	4,76

valeurs assez concordantes, dont la moyenne serait $4^{\text{Cal}},81$.

Fig. 3.



Si l'on prenait les quatre premières données de

M. Olszewski, on aurait :

	° °	Cal
De	−41 à 0	5,77
De	0 à +18	2,62
De	+18 à +52	5,05
De	+41 à +18	4,82
De	0 à +52	4,05
De	−41 à +52	4,91

valeurs moins concordantes, et visiblement à cause de la pression trop élevée : $6^{atm},6$ à 0°. Mais la moyenne, $4^{atm},54$, s'écarterait à peine de la nôtre.

On peut donc adopter la moyenne des deux moyennes, soit 4,67, pour exprimer la chaleur de volatilisation moléculaire de H^2Se.

En divisant ce nombre par la température d'ébullition (en degrés absolus), soit 231°, on a

$$\frac{L}{T} = \frac{4670}{231} = 20,21,$$

quotient très voisin de 20, comme il arrive pour la relation de Trouton lorsqu'il s'agit de molécules non condensées et ne contenant pas le groupement OH.

6° *Tensions de dissociation de l'hydrate.* — L'hydrate d'hydrogène sélénié avait déjà été signalé incidemment par l'un de nous (¹), mais son étude n'avait pas été faite.

Il se forme d'ailleurs avec la plus grande facilité. Pour montrer son existence, il suffit de remplir un flacon de gaz hydrogène sélénié, d'ajouter une goutte d'eau bouillie et froide, et d'exposer le tout à une température de + 5°, en agitant de temps en temps. Il se produit très vite un hydrate cristallisé, incolore, qui paraît avoir à peu près la même stabilité que les hydrates de chlore, d'anhydride sulfureux ou de chlorure de méthyle.

(¹) DE FORCRAND, *Comptes rendus,* t. XCV, p. 129.

Dans le but de mesurer les tensions de dissociation de ce composé, nous avons adopté les dispositifs suivants.

Pour la température de 0°, l'appareil est constitué par un simple tube à gaz, de $0^{cm},8$ de diamètre intérieur et de 60^{cm} de hauteur, fermé à une extrémité et évasé en entonnoir à l'autre.

On y introduit un peu d'eau et on le remplit presque entièrement d'hydrogène sélénié gazeux; puis on entoure de glace toute la partie supérieure, l'appareil reposant sur une petite cuve à mercure. On lit la hauteur de la colonne mercurielle soulevée quand le mouvement ascensionnel est terminé, ce qui demande plusieurs heures.

Nous avons obtenu ainsi, à 0°, une tension de 346^{mm}.

Pour déterminer les tensions de l'hydrate entre 0° et + 8°, nous avons employé un petit ballon (20^{cm^3} de capacité) dont le col était muni d'un robinet de verre et qui portait latéralement une tubulure coudée se terminant par un long tube vertical qui plongeait dans une éprouvette pleine de mercure.

On introduit dans le ballon quelques centimètres cubes d'eau privée d'air, et l'on fait passer dans l'appareil un courant prolongé d'hydrogène sélénié gazeux en refroidissant à 0° le ballon pour provoquer la formation de l'hydrate (¹). Puis on ferme le robinet soudé au col du ballon et l'on effectue les mesures en portant l'hydrate à des températures variables.

Nous avons trouvé par cette méthode :

A +2°,35	432mm
A +3,40	490
A +5,40	597
A +7,50	718

(¹) Cette série d'expériences est la seule où nous ayons été obligé d'employer un *courant* de gaz. Pour éviter l'action toxique de H^2Se, nous faisions passer l'excès de ce gaz dans une dissolution de bisulfite de soude, pour le détruire. Néanmoins, l'expérience est pénible et doit être faite en plein air.

Enfin, pour les températures plus élevées, nous avons employé l'appareil Cailletet, où nous comprimions ensemble l'eau et le gaz. On a obtenu :

		atm
$A + 14°,1$	....	1,9
$A + 22$	....	5
$A + 30$	....	11

Au-dessus de cette température, l'hydrate ne se forme plus, même sous des pressions élevées, et les deux corps, eau et hydrogène sélénié liquide, se séparent en deux couches. C'est le point critique de décomposition, c'est-à-dire le point où se rencontrent les deux courbes des tensions de vapeur de l'hydrogène sélénié et des tensions de dissociation de son hydrate. Le même phénomène se produit pour les autres hydrates de gaz.

En traçant la courbe des tensions de dissociation de cet hydrate, on constate que c'est à $+ 8°$ que la tension devient égale à 760^{mm}. On peut donc le préparer sous la pression atmosphérique en refroidissant un peu au-dessous de $+ 8°$. Après l'hydrate de chlore, qui possède cette même tension à $+ 9°,6$, c'est le plus stable de tous les hydrates de gaz.

Enfin nous avons appliqué aux huit données expérimentales indiquées plus haut la formule de Clapeyron, en ayant soin de combiner les nombres deux à deux de toutes les manières possibles. On obtient ainsi vingt-quatre résultats, dont la plupart sont compris entre 16^{Cal} et 18^{Cal} et dont la moyenne générale donnerait :

$$+ 16^{Cal},82$$

pour la chaleur de formation de l'hydrate solide, à partir de H^2Se gaz et de *n* molécules de H^2O liquides.

II. — Hydrogène telluré.

Pendant longtemps, on n'a pu obtenir l'hydrogène telluré que mélangé de beaucoup d'hydrogène libre. Cepen-

vation de température ayant pour effet d'activer la décomposition.

C'est avec une dissolution à 30 pour 100 d'acide métaphosphorique du commerce, employée en excès, bien privée d'air par ébullition et saturée d'azote, et un appareil exempt d'air, que nous avons obtenu les meilleurs rendements. Ce liquide a d'ailleurs l'avantage de ne pas donner de vapeurs acides, de sorte qu'il suffit de dessécher le gaz.

L'instabilité de H^2Te est telle que, si l'on cherche à constater s'il est complètement absorbable par la potasse, la cloche qui le contient à la température ordinaire se tapisse d'un miroir de tellure pendant les quelques instants nécessaires à la préparation de l'expérience. Nous ne pouvions donc pas songer à le soumettre aux mêmes manipulations que l'hydrogène sélénié, ce qui a nécessairement simplifié notre programme de recherches. Cependant, nous avons pu déterminer la température d'ébullition, la densité à l'état liquide, et la température de fusion.

1° *Température d'ébullition.* — Nous nous sommes

Fig. 4.



servis de l'appareil représenté figure 4. Le flacon producteur, en verre, est à moitié rempli de mercure dans le but de diminuer l'élévation de température. On y met à

On ferme alors le robinet qui relie le tube à P^2O^5 au tube en U, et en même temps on sépare l'appareil générateur.

Le liquide condensé est tout à fait *incolore* au début, si l'on opère dans une pièce peu éclairée. Il est plus ou moins ambré si l'on fait l'expérience en pleine lumière, la coloration étant due alors à la dissolution d'un peu de tellure provenant de la décomposition d'une partie de l'hydrure. Il arrive même, dans ce dernier cas, que le liquide jaune laisse déposer du tellure métallique si on le conserve plusieurs heures.

Quant au gaz qui remplit le tube en U, il se décompose en partie au bout de quelques minutes dans les portions qui se trouvent à la température ordinaire et donne un enduit miroitant de tellure. La décomposition est d'autant plus lente que l'éclairage est plus faible. Dans les portions qui se trouvent plongées dans le bain à — 30°, le tube reste au contraire transparent pendant plus de 1 heure si la pièce est peu éclairée. L'influence de la lumière et de la température est ainsi bien manifeste.

Lorsqu'on a constaté l'existence du liquide dans l'appendice, on laisse la température du bain remonter très lentement. A partir de — 10° seulement, il commence à se dégager quelques bulles de gaz très petites dans la masse liquide. Ce n'est pas encore une ébullition véritable, mais plutôt un peu d'hydrogène provenant manifestement de la décomposition lente du liquide, qui se colore toujours à ce moment et de plus en plus.

Ce n'est qu'à 0° que l'ébullition devient régulière sous la pression de 760^{mm}.

Elle donne alors du gaz hydrogène telluré sensiblement pur, mais il ne se conserve pas ainsi à la lumière et sur le mercure. Au bout de 30 minutes, il ne contient plus que 65 pour 100 d'hydrure, et après 8 heures ce n'est plus que de l'hydrogène.

Mais nous croyons que le résultat de la première expérience est trop faible, le volume v s'étant trouvé un peu grand ; d'où il résulte une incertitude dans l'appréciation de ce volume. Nous préférons donc prendre la moyenne des deux derniers nombres et adopter $D = 2,57$.

En prenant 126 pour le poids atomique du tellure, le poids moléculaire de H^2Te serait 128. Par suite, le volume moléculaire est

$$\frac{128}{2,57} = 49,75.$$

3° *Température de fusion*. — Le même appareil peut encore être utilisé, mais il faut refroidir le tube en U et l'appendice à — 55° avant de faire dégager brusquement le gaz. Celui-ci se solidifie dans le tube en U, lui-même en masses incolores gélatineuses. On laisse alors la température remonter lentement. A — 48° on voit très nettement ces petites masses solides, primitivement adhérentes aux parois, fondre et se réunir en un liquide incolore dans l'appendice.

Le point de fusion est donc à — 48°.

Dans une première expérience, où la dessiccation du gaz avait été très incomplète, il s'est formé dans le tube en U des cristaux de givre à une température de — 30° environ. Laissant ensuite le bain se réchauffer au-dessus de 0°, nous avons constaté que ce givre fondait sans effervescence, ce qui montre qu'il n'était pas formé par un hydrate, comme cela serait arrivé avec H^2S ou H^2Se. Il faut donc en conclure que l'hydrogène telluré ne forme pas d'hydrate aussi facilement que les deux autres hydrures, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer d'après les analogies. Mais l'extrême instabilité du gaz ne nous a pas permis de chercher à produire cet hydrate par les moyens ordinaires. Nous avons dû renoncer aussi à mesurer les tensions de vapeur et la solubilité dans l'eau de H^2Te.

III. — Hydrogène sulfuré.

Bien qu'il soit bien mieux connu que les deux derniers hydrures, nous avons dû, afin d'avoir des données certaines pour nos comparaisons, reprendre la détermination de quelques nombres relatifs aux points d'ébullition et de solidification à la densité liquide, à la chaleur de volatilisation et à la chaleur de formation de l'hydrate.

Le gaz était préparé, pur et sec, soit par la décomposition du sulfure d'aluminium, soit par un des procédés classiques bien connus.

1° *Température d'ébullition.* — D'après Regnault (1), l'hydrogène sulfuré bout à — 61°,8 sous la pression de 755mm. Cependant Faraday (2) avait donné — 73°, différence que Regnault attribue à une mauvaise graduation des thermomètres employés par le physicien anglais. Plus récemment, M. Olszewski a proposé — 63°,5, nombre qui se rapproche beaucoup de celui de Regnault.

Nous avons repris cette détermination en nous servant de l'appareil que nous avons décrit plus haut (p. 250) pour le point d'ébullition de l'hydrogène sélénié. Il convient seulement de refroidir le bain de chlorure de méthyle dans lequel on plonge la pointe du tube jusqu'à — 75° environ, en ajoutant un peu de neige carbonique au chlorure de méthyle porté primitivement à — 45° par l'action d'un courant d'air sec.

L'expérience étant conduite exactement de la même manière que pour l'hydrogène sélénié, nous avons trouvé — 61° pour le point d'ébullition de H^2S sous la pression de 773mm. Il n'y a donc pas lieu de corriger le nombre de Regnault, et nous prendrons — 61°,6 pour la température d'ébullition sous la pression de 760mm.

---

(1) *Relation des expériences*, t. II, 1862, p. 617.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XV, 1845, p. 270.

2° *Densité à l'état liquide à* — 61°,6. — En opérant exactement comme pour l'hydrogène sélénié et avec le même appareil, nous avons trouvé 0,87 pour la densité de H^2S au point d'ébullition. Le volume moléculaire est donc 39,08.

3° *Température de fusion.* — Regnault n'a pas déterminé la température de fusion de H^2S. Faraday a proposé d'admettre — 85°,5 ; mais, comme nous avons vu plus haut que le point d'ébullition qu'il donne est en réalité trop bas de plus de 11°, il importait de reprendre cette mesure. Plus récemment, Olszewski a donné — 91°, mais ce nombre ne concorde qu'à peu près avec celui de Faraday.

Notre détermination a été faite encore avec le même appareil et suivant la même méthode que pour l'hydrogène sélénié. Mais, comme il s'agit ici d'une température beaucoup plus basse, nous avons dû saturer de neige carbonique le bain de chlorure de méthyle préalablement porté à — 60° par l'action prolongée d'un courant d'air sec. On obtient ainsi un mélange à — 95° qui se conserve assez bien et dont la température ne remonte que lentement dans l'éprouvette à espace annulaire vide qui le contient. Et cette précaution est d'autant plus indispensable qu'il est nécessaire de solidifier brusquement l'hydrogène sulfuré avant qu'il se réunisse en masse au fond du tube étroit, car la glace d'hydrogène sulfuré est tout à fait transparente et l'on ne pourrait apprécier à quel moment elle entre en fusion si elle occupait en masse le fond du tube. Ce n'est qu'en voyant les fragments de glace attachés contre les parois se réunir brusquement et couler dans le tube étroit que l'on peut saisir le phénomène.

Nous avons trouvé ainsi — 86° pour le point de fusion de H^2S. C'est sensiblement le nombre donné par Faraday.

4° *Solubilité dans l'eau.* — Il nous a paru inutile de

c'est-à-dire le même quotient qu'avec l'hydrogène sélénié, et cette même valeur 20 environ que fournissent presque toutes les molécules non polymérisées et ne contenant pas le groupement OH.

En outre, la différence 4,67 — 4,23, soit $0^{Cal},44$, entre les chaleurs de volatilisation des deux hydrures, correspond bien à une différence de 20° à 22° environ entre les points d'ébullition, et ce même écart se maintient sensiblement constant entre les deux courbes, ainsi qu'on peut le constater aisément sur la figure 3.

6° *Tensions de dissociation de l'hydrate.* — Un de nous [1] a fait connaître les tensions de dissociation de l'hydrate d'hydrogène sulfuré (*fig.* 3, courbe III), et ses nombres ont été vérifiés depuis par MM. Cailletet et Bordet [2]. Les deux courbes sont presque identiques, sauf de très petites variations inévitables dans ce genre de déterminations.

Nous avons appliqué la formule de Clapeyron à ces deux séries de mesures, en groupant deux à deux les valeurs successives obtenues, dans le but de trouver la chaleur de formation de l'hydrate solide à partir de H^2S gaz et de nH^2O liquides. On obtient ainsi :

Première série (F.).....	$+16^{Cal},03$	(moyenne de 10 calculs)
Seconde série (C. et B.).	$+16^{Cal},68$	(moyenne de 9 calculs)

La moyenne générale donnerait $+16^{Cal},34$, nombre assez voisin de celui que donne l'hydrate d'hydrogène sélénié ($+16^{Cal},82$), bien qu'un peu plus faible, ce qui indique une constitution analogue et une stabilité un peu moindre. Effectivement, la température pour laquelle la tension atteint 760^{mm} est de $+0°,35$ pour l'hydrate d'hydrogène sulfuré et de $+8°$ pour l'autre. On peut vérifier sur la figure 3 que les deux courbes restent sensiblement parallèles.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 967.
(2) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 58.

du sélénium et du tellure :

S^2.	Se^2.	Te^2.
32,0	32,8	40,7

Il est à peine besoin de faire remarquer que, comme on devait s'y attendre, il existe une certaine similitude d'allures pour ces trois hydrures.

Ainsi le point de fusion, le point d'ébullition, la densité liquide augmentent à mesure que le poids atomique s'élève.

On voit aussi très vite que, lorsqu'on cherche à les comparer à l'eau, H^2O, qui devrait être le premier terme de la série, on ne trouve plus aucune analogie.

Ainsi l'eau devrait se solidifier à — 100°, bouillir à — 80°, avoir une température critique de 340°, une pression critique de 90^{atm}, une densité de 0,5, pour ressembler à H^2S, H^2Se, H^2Te. Elle présente, à tous ces points de vue, des propriétés tout à fait exceptionnelles.

Mais, si l'on cherche à préciser davantage et à comparer de plus près les propriétés principales des trois hydrures H^2S, H^2Se, H^2Te, on voit bientôt que le dernier, H^2Te, s'écarte assez notablement des deux autres, qui présentent au contraire des analogies extraordinairement frappantes.

Ainsi, l'identité des pressions critiques, des températures critiques de l'hydrate, des rapports $\frac{T}{T_e}$, $\frac{PM}{D}$, $\frac{L}{T}$ est manifeste pour H^2S et H^2Se.

Les chaleurs de formation des deux hydrates sont presque les mêmes, comme les chaleurs de volatilisation moléculaires. Les deux courbes de solubilité se confondent, ou à peu près.

Les deux courbes des tensions de vapeur sont à peu près parallèles, bien qu'elles tendent à se rapprocher dans les parties supérieures, et la même observation doit être faite pour les deux courbes des tensions de dissociation de l'hydrate.

On peut encore remarquer que

$$T - T' = 24^\circ,4 \text{ pour } H^2S,$$

et

$$22^\circ \text{ pour } H^2Se;$$

de même,

$$T_1 - T = 19^\circ,6 \quad \text{et} \quad T'_1 - T' = 22^\circ$$

pour H^2S et H^2Se. Ces différences sont presque constantes. Au contraire, si nous passons à H^2Te, pour lequel nous devons nous contenter d'un nombre de données moindre, nous remarquons que $\frac{PM}{D} = 49,75$, au lieu de 38,64 que donnent les deux autres hydrures comme moyenne. De même,

$$T - T' = 48^\circ,$$

au lieu de 24°,4 et 22°;

$$T_2 - T_1 = 42^\circ \quad \text{et} \quad T'_2 - T'_1 = 16^\circ,$$

au lieu de 19°,6 et 22°.

Enfin, l'impossibilité ou du moins la difficulté de produire l'hydrate de H^2Te est encore une différence, car, d'après les analogies, cet hydrate devrait être très stable.

D'ailleurs, les métalloïdes eux-mêmes ont des volumes moléculaires qui correspondent à la fois à ces analogies et à ces différences, soit 32 et 32,8 pour S^2 et Se^2, tandis que Te^2 donne 40,7.

Et tout ceci se résume dans cette formule que l'on enseigne depuis longtemps :

Dans une même famille, et particulièrement dans la première et la seconde famille des métalloïdes qui comprennent chacune quatre termes, le premier terme s'écarte assez nettement des trois autres; le second et le troisième sont aussi semblables que peuvent l'être deux substances chimiquement différentes, tandis que le quatrième s'éloigne un peu de ses voisins; le classement étant fait dans l'ordre croissant des poids atomiques.

Les recherches que nous venons de résumer n'ont d'autre but que de préciser ces notions.

DE L'ACTION DES SULFITES SUR LES NITROPRUSSIATES. ÉTUDE DE LA RÉACTION DE BŒDEKER;

PAR M. JUAN FAGES.

Pour caractériser les sulfites, surtout en présence des hyposulfites, on emploie une réaction publiée pour la première fois par Bœdeker [1] et qui consiste à mélanger la solution de sulfite avec une solution de sulfate de zinc contenant un peu de nitroprussiate sodique. Il apparaît une couleur rouge plus ou moins intense; si la quantité de sulfite est abondante, il peut se former aussi un précipité de la même couleur rouge. Dans le cas contraire, il n'apparaît aucune coloration, ou bien elle est légèrement rosée, couleur qui passe au rouge en donnant un précipité, par la seule addition d'un peu de ferrocyanure de potassium.

Cette réaction est un peu délicate; les auteurs de Traités d'analyse ne sont pas d'accord sur la façon d'opérer, et ils ne disent rien de la réaction chimique amenant la formation du corps rouge, ni de la composition de ce corps. Désirant connaître les conditions les plus favorables pour la production du corps rouge, nous avons fait une étude très attentive de la réaction de Bœdeker, qui nous a conduit aux conclusions suivantes :

1° *La propriété de former le corps rouge appartient exclusivement aux sulfites chimiquement neutres.* — Les sulfites acides complètement exempts de sulfites neutres ne le forment pas. En effet, si, au mélange de sulfate de zinc et de nitroprussiate sodique préparé dans les meilleures conditions pour que le corps rouge se forme, on ajoute une solution de sulfite acide de sodium pur, même en quantité, il ne se produit pas de coloration ou

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXVII, 1861, p. 193.

elle est très faible. Au contraire, une petite quantité de sulfite neutre ajoutée au mélange primitif produit la coloration rouge caractéristique. La présence de sulfite acide diminue la sensibilité du réactif destiné à reconnaître la présence des sulfites neutres, mais seule une proportion très forte du premier rend impossible la reconnaissance du sulfite neutre. Les acides libres, acide sulfureux inclus, empêchent la réaction. En conséquence, pour reconnaître la présence d'un sulfite dans un liquide, il convient, il est même nécessaire, selon les cas, de le préparer de façon qu'il contienne tout l'acide sulfureux sous forme de sulfite neutre; si la liqueur est acide, il faudra la neutraliser. On peut employer pour cela les alcalis ou les carbonates alcalins neutres, mais sans excès, cet excès empêchant la réaction de se produire ou la rendant plus difficile par le fait que les sulfites, dans la solution alcaline, transforment le nitroprussiate sodique, essentiel dans la réaction, en sulfite-ferrocyanure sodique, qui n'est pas rouge et ne peut se transformer dans le corps rouge, dont nous nous occupons actuellement.

Il est donc préférable d'employer le bicarbonate sodique, comme cela est généralement indiqué, en léger excès seulement; sinon il diminuerait, lui aussi, la sensibilité de la réaction. Si la solution de sulfite est alcaline, et que l'on soupçonne que cela soit dû aux alcalis libres ou aux carbonates alcalins, il sera nécessaire, comme le conseillent quelques analystes, d'aciduler légèrement avec de l'acide acétique et de neutraliser ensuite l'excès d'acide avec le bicarbonate sodique. Dans tous les cas, il convient d'éviter la dilution de la liqueur, car la sensibilité du réactif diminue très rapidement avec la dilution.

2° *Les corps qui, par leur action mutuelle, produisent le corps rouge en question sont : le sulfite et le nitroprussiate de zinc résultant de la double décomposition*

du sulfate et du nitroprussiate sodique. — Le nitroprussiate de zinc est assez soluble et ne se précipite pas si la solution de sulfate de zinc est assez étendue, ou si l'on y ajoute un peu de nitroprussiate sodique. Mais, dans le cas contraire, le nitroprussiate de zinc apparaît sous la forme d'un précipité jaune rouge et assez volumineux.

Précipité ou dissous, il forme avec le sulfite neutre le corps rouge dont nous nous occupons, lequel est aussi un peu soluble, et, pourtant, le liquide final rouge sera trouble ou transparent selon la quantité de corps rouge formée. En conséquence, pour reconnaître les sulfites, il convient de préparer une solution de sulfate de zinc peu étendue (5 pour 100) et de l'additionner goutte à goutte d'une solution de nitroprussiate sodique jusqu'à ce que commence à se faire la précipitation du nitroprussiate de zinc; on évite ainsi l'emploi d'un excès de sulfate de zinc qui diminue la sensibilité du réactif; en même temps, on a la certitude d'opérer avec une suffisante quantité de nitroprussiate sodique. Avec le réactif ainsi préparé au moment de l'employer, la réaction est obtenue en ajoutant goutte à goutte, à 1^{cm^3} ou 2^{cm^3} du réactif, la solution de sulfite, concentrée s'il le faut, et alors apparaît l'intense coloration rouge caractérisant la présence du sulfite.

Si la quantité de sulfite est très petite, elle se reconnaît mieux en préparant préalablement le nitroprussiate de zinc, en filtrant, en lavant un peu le précipité et en mettant une petite quantité de celui-ci, encore humide, dans une capsule de porcelaine ou dans un verre de montre; à côté l'on dépose une goutte de la solution de sulfite, et tout doucement, on la met en contact avec le nitroprussiate de zinc. Immédiatement alors apparaît dans la zone de contact une raie rouge et des stries qui pénètrent dans la masse du précipité, lequel peut, ou se colorer tout à fait si la quantité de sulfite n'est pas très faible, ou au contraire se déco-

lorer en agitant, s'il y a peu de sulfite. Dans tous les cas, l'addition d'une ou de deux gouttes d'eau produit la décoloration. Cette nouvelle manière d'opérer présente une sensibilité plus grande, parce que la solution de sulfite ne se délaie pas avec le réactif; du reste, elle empêche l'action nuisible d'un excès de sulfate de zinc ou de nitroprussiate de sodium, et jusqu'à celle du nitroprussiate de zinc qui, lui aussi, est embarrassant. Malgré la grande sensibilité qu'on obtient en opérant ainsi, il faut convenir que cette réaction des sulfites n'est pas la plus sensible, mais c'est la plus caractéristique.

3° *La propriété de former un corps rouge n'est pas exclusive au nitroprussiate de zinc; elle appartient en général aux nitroprussiates.* — En effet, le nitroprussiate de sodium même, avec une solution concentrée de sulfite neutre ou légèrement acide mis en excès, se colore en rouge vif. Mais on obtient plus facilement le corps rouge avec les nitroprussiates insolubles ou peu solubles, comme ceux de zinc, de manganèse, ferreux, de nickel, de cobalt, de cadmium, d'argent, de cuivre, palladeux, etc., récemment précipités et humides, mis en contact avec la solution de sulfite, de la façon déjà indiquée pour le nitroprussiate de zinc. De même, on peut pratiquer la réaction de Bœdeker de la façon ordinaire, mais en remplaçant le sulfate de zinc par un sel neutre d'un des métaux précédemment indiqué.

Comme les nitroprussiates de ces métaux sont plus insolubles que le nitroprussiate de zinc, sauf celui de manganèse, le mélange du sel employé et du nitroprussiate sodique sera toujours trouble; mais, dans tous les cas, l'addition du sulfite formera le corps rouge (¹). Font

(¹) Dans l'obtention des nitroprussiates mercurique, palladeux, cadmique, il faut tenir compte de ce que les chlorures respectifs des deux

exception : les sels de plomb, les sels aluminiques et chromiques, et peut-être les sels ferriques. Les trois premiers ne précipitent pas avec le nitroprussiate sodique et ne se colorent pas quand ils sont mêlés avec celui-ci et avec le sulfite; les sels ferriques se colorent en rouge par la seule action du sulfite. De même qu'avec le sel de zinc, il est nécessaire d'opérer avec des solutions qui ne contiennent ni acides, ni alcalis libres.

Le corps rouge varie un peu dans la teinte, selon le nitroprussiate employé. La coloration rouge plus foncée est produite par le nitroprussiate de cuivre, mais le meilleur, pour caractériser les sulfites, est celui de zinc, dont la couleur est très vive et plus stable que celle qui est obtenue avec le composé de cuivre. Le composé rouge obtenu avec le sel de zinc ou de manganèse est assez soluble; celui qui est donné par le nitroprussiate de cadmium l'est moins, et ceux qui sont obtenus avec les autres sont presque ou complètement insolubles. Le corps rouge est toujours amorphe; il a fréquemment l'aspect d'une masse résineuse qui adhère facilement aux parois du verre, et il est de filtration difficile. Il peut être chauffé avec de l'eau sans que sa couleur soit modifiée sensiblement, surtout s'il contient un excès de sulfite, et même on peut, en présence de celui-ci, évaporer à sec le mélange au bain-marie; il reste un résidu rouge foncé qui, subitement, devient blanc sale, et, si on le retire du bain à ce moment-là, de nouveau par la seule addition d'eau, il peut reprendre sa couleur rouge primitive, même après avoir été exposé à l'air pendant très longtemps. Mais si le liquide ne contient pas un excès de sulfite, le corps s'altère, et le résidu de l'évaporation ne recouvre point sa couleur rouge

---

premiers ne précipitent pas avec le nitroprussiate sodique et que ce phénomène se produit difficilement avec le chlorure de cadmium. Avec les nitrates, on obtient facilement les précipités correspondants.

par l'addition d'eau. Le corps rouge qui s'obtient avec le plus de succès dans ces expériences est celui que l'on obtient avec le nitroprussiate de nickel, qui a la propriété d'être insoluble, jointe à celle d'être plus stable que ceux que l'on obtient avec les nitroprussiates déjà cités, et en particulier avec le nitroprussiate de cuivre, qui est très instable. Enfin, il convient d'opérer avec des nitroprussiates tout récemment précipités.

4° *Le corps rouge est probablement un produit d'addition d'un nitroprussiate avec un sulfite.* — En effet, le corps rouge est très instable. Bien que celui qu'on prépare avec les nitroprussiates de nickel, cobalt, cuivre, etc., soit insoluble, nous n'avons pas pu l'obtenir pur, et il se conduit dans toutes les réactions presque comme un mélange de nitroprussiate et de sulfite. Aussi le corps rouge obtenu avec le nitroprussiate de nickel et une solution de sulfite sodique en excès conserve-t-il sa couleur assez longtemps, malgré l'addition d'un tiers du volume du liquide d'alcool pour faciliter la formation du dépôt, qui sans cela mettrait un temps très long à se former. Mais, si l'on essaye de séparer le précipité rouge par décantation et si on lave ce précipité avec de l'eau pure ou légèrement alcoolisée, la couleur rouge pâlit, les eaux de lavage séparent le sulfite et, à la fin de l'opération, il reste seulement le nitroprussiate de nickel. Il est impossible d'obtenir cette séparation par filtration, parce que, cette opération étant très lente, le corps rouge s'altère, passant avec le liquide, le sulfite, transformé en grande partie en sulfate, il reste sur le filtre le nitroprussiate de nickel, lequel régénère le corps rouge si on l'additionne de nouveau d'une solution de sulfite.

Les acides décomposent aussi le corps rouge, parce qu'ils agissent sur le sulfite comme si celui-ci était libre. Alors apparaît de nouveau le nitroprussiate de nickel, peu

soluble dans les acides. Les alcalis dissolvent le corps rouge en donnant un liquide jaune qui peut produire ensuite divers corps différents, selon la proportion d'alcali; dans tous les cas, en employant le corps rouge d'un métal quelconque, on observe les mêmes phénomènes que ceux qui se produisent en faisant réagir seul le nitroprussiate respectif avec l'alcali et en ajoutant ensuite le sulfite.

Finalement, en séparant avec soin par décantation la quantité de liquide dans lequel s'est produit le corps rouge, on n'y trouve aucun corps qui puisse être considéré comme un produit secondaire de la réaction. En effet, on y a reconnu l'absence de sulfates, de nitrates, de nitrites; il ne contient pas non plus les métaux des nitroprussiates employés, ni fer, ni nickel; on n'y retrouve ni cyanures, ni ferrocyanures. Il ne contient plus que l'excès de sulfite sodique.

5° *Le ferrocyanure potassique, indiqué pour rendre plus sensible la réaction, n'intervient pas directement dans la formation du corps rouge.* — L'action du ferrocyanure dans la réaction de Bœdeker est très irrégulière; parfois il augmente d'une façon très marquée la coloration rouge, parfois il la modifie à peine ou pas du tout; dans certains cas même, il est préjudiciable, et cela arrive toujours quand on l'ajoute en excès. Pratiquant la réaction, non dans la forme ordinaire, mais directement avec le nitroprussiate de zinc, il n'augmente pas la sensibilité de la réaction et peut la diminuer si on l'ajoute en excès.

Nous croyons que le ferrocyanure potassique, employé dans la réaction ordinaire, agit seulement sur le liquide, qu'il modifie de telle façon que le corps rouge, qui est détruit facilement par la présence d'autres composés, soit produit dans les meilleures conditions possibles. On observe que l'action utile du ferrocyanure est à peine sensible si la quantité de nitroprussiate sodique employée est propor-

tionnelle à celle du sulfate de zinc, mais elle est très marquée si ce dernier est en notable excès. Dans ces cas, lorsque le ferrocyanure potassique forme le ferrocyanure de zinc, il élimine du liquide l'excédent du sulfate de zinc qui embarrasse; mais, ajouté en excès, il précipite non seulement le zinc du sulfate, mais encore celui du nitroprussiate; alors, il est préjudiciable, il y a décoloration du liquide, qui peut se colorer de nouveau en ajoutant du sulfate de zinc.

Cette opinion est confirmée par le fait qu'on peut substituer au ferrocyanure le carbonate sodique ajouté en petite quantité, afin que l'excès n'embarrasse pas. Le ferrocyanure potassique peut aussi être remplacé par d'autres sels qui précipitent le zinc, mais il est difficile de trouver dans les laboratoires un autre sel commun qui ait la propriété de précipiter le zinc et de n'être pas oxydant, de ne point modifier la neutralité du liquide et de ne pas réagir sur les nitroprussiates.

Si le liquide dans lequel on cherche le sulfite est acide, l'action du ferrocyanure peut s'expliquer aussi en ce qu'il agit jusqu'à un certain point pour neutraliser, et c'est à cela qu'on peut attribuer ce fait que les auteurs qui conseillent, sans raison à notre avis, d'aciduler la solution de sulfite avec de l'acide acétique, parviennent à reconnaître les sulfites avec la réaction de Bœdeker. Finalement, il est encore possible d'expliquer l'action utile, dans certains cas, du ferrocyanure potassique, par la plus grande stabilité donnée au corps rouge retenu par le volumineux précipité du ferrocyanure de zinc. Ce sel très hydraté détermine indirectement une concentration de la solution du sulfite; on observe, en effet, que la couleur rouge apparaît avec le précipité de ferrocyanure de zinc.

....

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DE LA CHAUX EN FUSION,

PAR M. HENRI MOISSAN.

L'emploi du chalumeau à oxygène et à hydrogène permit à Robert Hare, en 1802, d'obtenir des températures plus élevées que celles des fours industriels les plus puissants. Ce savant a indiqué le premier que la chaux pouvait être fondue au moyen du chalumeau, sans nous donner aucun détail sur la pureté de l'oxyde de calcium qu'il avait employé dans ses recherches (1). Cette expérience n'a pas été répétée, et, depuis un siècle, la chaux a été regardée comme une des substances les plus réfractaires que nous possédions. Deville et Debray l'ont utilisée très heureusement pour construire le petit four à réverbère dans lequel ils fondaient et affinaient le platine (2).

Nous avons repris cette étude en partant d'une chaux de marbre très pure préparée au laboratoire, complètement exempte de silicium, et ne renfermant que des traces de fer et d'aluminium. Nous avons démontré antérieurement que la présence de l'alumine et de la silice augmente la fusibilité de la chaux (3).

Lorsqu'on maintient un fragment de chaux pure à l'extrémité du dard bleu du chalumeau alimenté par l'oxygène et le gaz d'éclairage, on n'obtient pas la fusion de la chaux. Cependant, à cause de la tension de vapeur du corps solide à cette température un peu supérieure à 1800°,

(1) ROBERT HARE, *Memoir on the supply and application of the blow-pipe*, 1802 (*Phil. Mag.*, t. XIV, p. 238-245, 298-306, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLV, p. 113-138).

(2) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVI, p. 385-496.

(3) H. MOISSAN, *Le four électrique*, p. 32.

la partie fortement chauffée se recouvre d'une cristallisation bien nette.

Nous avons varié cette expérience en chauffant pendant 1 heure, avec un semblable chalumeau, des fragments de chaux dans un petit four à réverbère en chaux vive, et nous n'avons jamais obtenu le phénomène de fusion. Dans la partie cylindrique où s'engageait l'extrémité conique du chalumeau de Deville et Debray, nous avons trouvé parfois de fines aiguilles de chaux cristallisée ; mais, examinée au microscope, aucune ne présentait trace de fusion.

Si l'on répète ces expériences au moyen d'un chalumeau de Deville et Debray alimenté par du gaz oxygène et du gaz hydrogène à peu près secs, on n'obtient pas encore la fusion de la chaux. La cristallisation par volatilisation est plus abondante, ce qui témoigne d'une température plus élevée, mais la chaux ne prend pas nettement l'état liquide. La température doit cependant être très voisine de celle du point de fusion. Une petite quantité d'un oxyde métallique, d'un silicate ou de silice produit un commencement de fusion, mais ce phénomène est toujours superficiel.

Au contraire, si le mélange des deux gaz hydrogène et oxygène est intime et si l'on emploie exactement 2^{vol} d'hydrogène pour 1^{vol} d'oxygène, mélangés au préalable, on arrive, en faisant brûler le gaz tonnant à l'extrémité d'un tube de très petit diamètre, à fondre une petite quantité de chaux vive. Tout autour de la partie fondue, qui a pris l'aspect de la cire, on voit qu'il s'est formé une cristallisation bien nette. Cette dernière expérience démontre bien quelle est l'importance d'un mélange intime des deux gaz lorsqu'on veut obtenir le maximum de température au moyen du chalumeau à oxygène.

Nous avons aussi poursuivi quelques essais avec un chalumeau de forme spéciale, alimenté par l'oxygène et

l'acétylène. Nous avons obtenu de même que précédemment un feutrage de cristaux sans trace de fusion. La température produite par la combustion de l'acétylène par l'oxygène n'est donc pas plus élevée que celle du chalumeau de Deville et Debray. De même avec un chalumeau à oxygène et à oxyde de carbone nous avons pu fondre du platine, mais il nous a été impossible de produire la fusion de la chaux vive.

Humphry Davy a démontré le premier que la chaux fondait au contact de l'arc électrique. Ainsi que nous l'avons indiqué antérieurement, la fusion de la chaux s'obtient avec une grande facilité dans notre four électrique. Cependant on n'arrive à une fusion complète, bientôt suivie d'une franche ébullition, qu'avec un arc de 300 ampères sous 50 à 70 volts.

Avec un arc de 1000 ampères, ce dernier creuse dans le four en chaux, par fusion et par volatilisation, une cavité ovoïde entourée de chaux fondue. Dans ces conditions les expériences se font à une température constante, qui est celle d'ébullition de la chaux vive.

Pour exécuter nos nouvelles expériences, nous prenons un four à cavité assez grande, dans lequel nous plaçons plusieurs centaines de grammes de chaux vive et pure à la place du creuset, en ayant bien soin de ne fondre que la partie superficielle de cette chaux pure.

Il est facile, dans ces conditions, d'amener 500^g de chaux en fusion, puis en ébullition. Si cette ébullition dure une dizaine de minutes, on retrouve, dans toutes les parties moins chaudes du four, sur le pourtour inférieur du couvercle, ou bien sur les morceaux de chaux pure qui n'ont pas été fondus, une abondante cristallisation de chaux vive.

Ces cristaux, dont certains peuvent mesurer de 2^{mm} à 3^{mm} de côté, offrent différents aspects. Quelques-uns se présentent en cubes ou en parallélépipèdes rectangles

absolument transparents; d'autres en fines aiguilles tantôt opaques, tantôt transparentes.

Si nous examinons ces cristaux au microscope, on reconnaît qu'aucun d'eux n'agit sur la lumière polarisée. Les faces supérieures des cristaux nous ont donné, sur la plate-forme du microscope, un angle qui a varié entre 89°64′ et 90°30′. Les aiguilles sont formées de chapelets de petits cubes superposés. Enfin on rencontre aussi des dendrites dont les pointes sont terminées par des cristaux à apparence cubique. En résumé, cette chaux cristallisée, préparée par condensation de la vapeur, appartient au système cubique. Nous ajouterons que des cristaux de cette chaux, préparés dans le baume du Canada, se sont brisés six mois plus tard, en fournissant des fragments transparents qui agissaient fortement sur la lumière polarisée. Ce fait semble bien indiquer que la chaux anhydre est dimorphe.

Un autre phénomène important nous a été présenté par cette chaux cristallisée. La chaux pure qui a servi à ces recherches avait été préparée par calcination à 1500°, dans un four à vent, du marbre dont nous avons parlé plus haut. La densité de cette chaux, prise avec soin dans l'essence de térébenthine, était de 3,29, 3,30, 3,31; soit une moyenne de 3,30.

La densité de la chaux cristallisée est supérieure. Nous avons trouvé les chiffres de 3,39, 3,39, 3,42; soit une moyenne de 3,40. Ce résultat semble donc démontrer une polymérisation de la chaux plus faible, mais analogue à celle que nous avons indiquée pour la magnésie fondue (1).

Nous avons alors déterminé les chaleurs de neutralisation de la chaux amorphe et de la chaux cristallisée par

(1) H. Moissan, *Action d'une haute température sur les oxydes métalliques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IV, 1895, p. 136).

l'acide chlorhydrique dans le calorimètre de M. Berthelot, mais nous n'avons pas trouvé de différence sensible pour ces deux variétés. Du reste, la même expérience avait déjà été faite par M. Henri Gautier (1) avec la chaux fondue, et les résultats avaient été les mêmes.

Comme nous avions eu occasion, dans nos études de la chimie du four électrique, de suivre beaucoup de réactions en présence de la chaux, nous avons cherché à reconnaître comment se comportait cet oxyde à l'état de fusion. Pour étudier ces réactions, on disposait un certain volume de chaux pure dans la cavité du four, puis on fondait, au moyen de l'arc, la partie supérieure de cet oxyde. On laissait ensuite refroidir le four, et c'était sur cette surface brillante de chaux fondue qu'était placé le mélange de chaux et du corps à étudier. L'arc était rétabli ensuite suivant un temps variable, mais la quantité de chaleur amenée par le courant devait être insuffisante pour fondre la masse entière de chaux pure. On évitait ainsi le mélange de la chaux du four avec l'oxyde pur mis en réaction.

Action du carbone. — Lorsque l'on dispose un cylindre de graphite au contact de la chaux en fusion, le carbone ne tarde pas à réduire cette chaux, à s'entourer d'une couche de carbure de calcium en même temps qu'il fournit de l'oxyde de carbone

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO.$$

Si la chaux fondue est en excès et si son action se prolonge, le carbure est oxydé à son tour ; il se produit une

(1) Henri Gautier, *Sur les propriétés thermiques de la chaux préparée à différentes températures* (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 939).

nouvelle quantité d'oxyde de carbone et des vapeurs de calcium

$$CaC^2 + 2CaO = 3Ca + 2CO.$$

De telle sorte que, pendant que cette chaux liquide agit comme oxydant, les réactions qu'elle produit maintiennent réductrices les vapeurs du four en dégageant continuellement de l'oxyde de carbone et de la vapeur de calcium.

Silicium. — Nous avons placé des fragments solides de silicium de la grosseur d'une noisette dans un bain de chaux en fusion. En quelques instants le silicium est oxydé et transformé en silice qui fournit un silicate basique au contact de l'excès de chaux. Si l'expérience dure peu de temps, les sphères de silicium que l'on retire de la chaux après refroidissement possèdent une cassure rayonnée et ont un aspect cristallin très net.

Bore. — Le bore pur aggloméré en cylindres disparaît dans la chaux en produisant un borate de chaux. Si l'expérience est de courte durée, environ 3 minutes (1000 ampères, 45 volts), on reconnaît que le bore restant est entouré de petits cristaux noirs de borure de calcium CaB^6, que nous avons décrit précédemment [1]. Ces cristaux renferment en effet B pour 100, 61,95; Ca pour 100, 38,20. Théorie pour CaB^6, B pour 100, 62,14; Ca pour 100, 37,86. Ils sont recouverts d'un borate basique de calcium, très bien cristallisé, qu'il nous a été impossible de séparer de l'excès de chaux. L'acide borique a été retiré de ce mélange et nettement caractérisé.

Titane. — La chaux en fusion oxyde rapidement la

---

[1] H. MOISSAN et P. WILLIAMS, *Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium* (*Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 629).

fonte de titane. Dans l'espace de 3 minutes, avec un courant de 600 ampères sous 100 volts, le titane a complètement disparu. La chaux fondue a pris une teinte marron et s'est partiellement transformée en titanate de chaux basique. Ce mélange est soluble dans l'acide acétique étendu.

Chrome. — Nous avons indiqué précédemment que le chrome renfermant peu de carbone se transforme, au contact de la chaux fondue, en oxyde double de calcium et de chrome très bien cristallisé et de formule Cr^2O^3, 4CaO. Depuis nos premières recherches, M. Dufau [1] a poursuivi l'étude de quelques-uns de ces oxydes doubles.

Un fragment de chrome, en présence d'un excès de chaux fondue, est rapidement attaqué. Le mélange de chaux et d'oxyde double est soluble dans l'acide acétique étendu et décomposable par l'eau. Si l'oxygène de l'air intervient pendant le refroidissement du four, il se produit une petite quantité de chromate.

Manganèse. — Le manganèse fondu est attaqué très rapidement par la chaux en fusion. Une notable partie du métal est volatilisée et la masse, de couleur foncée, qui reste après refroidissement est soluble dans l'eau, dans l'eau sucrée et dans l'acide acétique étendu [2]. Cette dernière solution ne tarde pas à se décomposer. En présence de la chaux fondue, le manganèse se trouve à l'état d'oxyde manganeux. Le mélange attaqué par l'acide sulfu-

---

(1) DUFAU, *Sur quelques oxydes doubles cristallisés obtenus à haute température* (*Ann. de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XII, 1897, p. 257).

(2) Toutes ces solubilités ont été étudiées à l'abri de l'oxygène de l'air.

rique étendu à l'abri de l'air a donné du sulfate de chaux et du sulfate manganeux.

Fer. — Le fer est rapidement attaqué par la chaux en fusion, et, avant que la réaction ne soit terminée, le métal restant a pris, sur certaines parties, un aspect cristallin bien net. Le fer est oxydé et la chaux prend une teinte foncée. En présence d'un excès de fer, il se produit un oxyde double cristallisé.

Nickel et cobalt. — Nous avons chauffé 10^g de nickel en présence de 100^g de chaux pendant 5 minutes avec un courant de 700 ampères sous 70 volts. Après refroidissement, nous avons retiré du four une masse fondue brillante, de couleur rouge.

Une surface polie, examinée au microscope, a permis de reconnaître, autour d'un point métallique très brillant, une couche brune transparente en petits fragments, riche en oxyde de nickel, puis, plus loin, une couche beaucoup plus large, d'abord d'un rouge brun, puis rose, dans laquelle on distingue de très beaux cristaux groupés en étoile.

Le cobalt est attaqué et oxydé tout aussi rapidement par la chaux fondue, qui prend aussitôt une coloration bleu intense.

Dans toutes ces réactions, la chaux fondue possède des propriétés oxydantes aussi énergiques que la potasse ou la soude.

Platine. — A la température de l'arc, le platine est rapidement liquéfié, et, mélangé à de la chaux fondue, il entre de suite en ébullition. Après l'expérience, on retrouve en abondance des gouttelettes de platine condensées sur les fragments de chaux et sur la partie inférieure

du couvercle. En même temps, la vapeur de platine se diffuse dans la chaux fondue, et cette dernière prend une teinte enfumée. Parfois on rencontre, sur de grandes lamelles de chaux, des cristaux de platine bien nets de plusieurs millimètres de longueur.

Lorsque la chaux est en fusion au contact du platine, si l'on refroidit brusquement le four en arrêtant l'arc et en retirant le couvercle, on voit nettement, au milieu de la masse solidifiée, de petites cheminées cylindriques par lesquelles s'échappent les vapeurs de platine. En même temps on reconnaît que la chaux qui a été fondue est colorée en noir marron, par suite de la condensation des vapeurs de platine qui pénétraient toute la masse.

Ces tubes cylindriques, qui laissaient dégager les vapeurs du métal en ébullition, ont été retrouvés dans les expériences faites au moyen du nickel, du cobalt, du fer et surtout du manganèse.

Leur existence nous indique que la chaux liquide passe par l'état pâteux avant de reprendre l'état solide.

Ces expériences nous démontrent aussi que, dans certains cas, en particulier lorsque l'oxydation ne se produit pas, on peut obtenir assez facilement la cristallisation des métaux par simple vaporisation dans un bain de chaux fondue.

Nous ajouterons que, à cette haute température, le platine en ébullition fixe du calcium. Nous avons trouvé, dans le métal non volatilisé, de 2,54 à 3,01 pour 100 de calcium.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

RECHERCHES SUR LE SILICIURE DE CALCIUM, $CaSi^2$;

PAR MM. H. MOISSAN ET W. DILTHEY.

Le siliciure de calcium $CaSi^2$ a été obtenu pour la première fois par Wöhler (1), en chauffant dans un creuset du chlorure de calcium fondu, du sodium et du silicium cristallisé. Wöhler a préparé ainsi un mélange de silicium et de siliciure de calcium renfermant des quantités variables de magnésium, de sodium, d'aluminium et de fer. Ce siliciure n'était que très difficilement attaquable par l'eau froide.

Beaucoup plus tard, de Chalmot (2), en chauffant au four électrique de la silice, de la chaux et du charbon, a obtenu un mélange de carbure de calcium et de siliciure de calcium. La masse fondue contenait en outre du silicium libre et une notable quantité de siliciure de fer.

Enfin, tout récemment M. Jacobs (3) a indiqué la préparation au four électrique, par l'action du charbon sur un mélange de chaux et de silice, d'un siliciure rapidement décomposable par l'eau froide, comme le carbure de calcium, avec production d'oxyde hydraté, de silice et d'hydrogène. Devant la contradiction de ces diverses expériences, nous avons été amenés à reprendre cette étude.

Nous rappellerons, tout d'abord, que l'un de nous a démontré que la chaux fondue en excès, en présence d'une petite quantité de silicium, oxydait complètement ce métalloïde et le transformait en silicate (4).

---

(1) WHÖLER, *Liebig's Annalen*, t. CXXV, p. 255, et t. CXXVII, p. 255.
(2) DE CHALMOT, *Amer. chem. Journ.*, t. XVIII, 1896, p. 319.
(3) JACOBS, *British Association*, 1900, p. 699.
(4) *Sur quelques propriétés de la chaux en fusion* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 136).

Nous devions donc, dans ces expériences, nous placer autant que possible en présence d'un excès de silicium, pour obtenir tout d'abord un produit de composition constante.

Préparation. — Nous chauffons au four électrique un mélange intime de 35g d'oxyde de calcium pur et de 35g de silicium pur, au moyen d'un courant de 600 ampères sous 60 volts. L'expérience se fait dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités. Il faut avoir soin d'introduire le tube de charbon contenant le mélange dans le four électrique déjà chaud, et l'on doit le retirer dès que le produit est en fusion. En effet, si la masse fondue reste au contact du charbon du tube pendant un temps assez long, il se forme une notable quantité de carbure de calcium, et finalement du siliciure de carbone. La préparation, du reste, est un peu délicate et doit être faite avec soin.

Dans tous nos essais nous n'avons pas rencontré de carbosiliciure de calcium défini.

La masse fondue, obtenue après l'expérience, n'est pas homogène; elle est entourée extérieurement par une couche de carbure de calcium. En dessous se trouvent des stries blanches formées par un silicate de chaux cristallisé. Enfin, au milieu, on rencontre un culot brillant de siliciure de calcium mélangé de quantités variables de silicium. Dans une de nos préparations il ne restait plus que 0,94 pour 100 de silicium en excès.

La réduction se produit d'après l'égalité suivante :

$$2\,CaO + 5\,Si = 2\,CaSi^2 + SiO^2.$$

La silice formée s'unit à l'excès de chaux. Et, bien que nous n'employions que poids égaux de chaux et de silicium, comme le carbone du tube intervient et prend de la chaux pour former une couche extérieure de carbure de calcium, nous conservons, au milieu de la masse fondue, un léger

excès de silicium. De plus, une partie de la chaux est volatilisée au moment de la réaction.

En attaquant, par l'eau sucrée, les stries blanches qui contiennent une faible quantité de carbure de calcium, on peut séparer des cristaux très petits de silicate de chaux. Enfin, sous le microscope, il est facile de caractériser le siliciure de calcium par la formation de cristaux jaunes de silicon au contact d'une solution étendue d'acide chlorhydrique.

Nous avons toujours eu soin, dans nos différentes préparations, de maintenir le silicium en excès; sans quoi, il se produit un mélange de siliciures et de silicates de formules différentes, noyé dans un excès de carbure de calcium.

Pour démontrer l'influence de cet excès du métalloïde dans la préparation, nous avons placé des fragments de silicium au contact de carbure de calcium en fusion. Le silicium fond aussitôt, et, lorsqu'une petite quantité de chaux a pénétré au milieu de ce silicium liquide, il s'est toujours produit du siliciure $CaSi^2$.

Propriétés physiques. — Le siliciure de calcium ainsi préparé répond à la formule $CaSi^2$. Dans les préparations qui nous ont donné de bons résultats, nous avons obtenu une masse friable au mortier d'agate, présentant une apparence métallique, et formée de cristaux que nous n'avons pu déterminer. Ce sont des cristaux de couleur grisâtre très brillants, ayant une densité de 2,5 environ. Ils sont insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine et l'ammoniac liquéfié. Le siliciure de calcium raye le verre avec facilité et possède à peu près la dureté du quartz.

Propriétés chimiques. — Ce siliciure de calcium chauffé dans l'hydrogène au rouge ne fournit aucune réaction. Il prend feu à froid dans le gaz fluor, produit du fluorure de silicium qui se dégage, et du florure de calcium qui est en partie fondu par la chaleur de la réaction.

Le chlore ne l'attaque pas à froid ; mais, au rouge sombre, dans un courant de chlore sec, il devient rapidement incandescent en produisant du chlorure de calcium $CaCl^2$ et un chlorure de silicium. Le chlore employé dans cette réaction doit être complètement exempt d'oxygène si l'on veut éviter la formation de silice. Le brome et l'iode fournissent des réactions identiques.

Chauffé à l'air, le siliciure de calcium n'est attaqué que très superficiellement, et il faut avoir recours au chalumeau à gaz oxygène pour déterminer la combustion du siliciure avec production de chaux et de silice. Même chauffé dans un courant d'oxygène au rouge sombre l'incandescence ne se produit pas, et l'attaque n'est que superficielle. Dans la vapeur de soufre au rouge il n'y a pas de combinaison. Il en est de même dans l'hydrogène sulfuré gazeux, qui ne réagit vers 700° que superficiellement.

Chauffé au four électrique pendant 10 minutes, en présence de charbon de sucre, avec un courant de 800 ampères sous 60 volts, le siliciure de calcium est complètement transformé en carbure de calcium et siliciure de carbone.

Le cuivre fondu ne dissout que des traces de siliciure de calcium. L'aluminium en fusion le dissout au contraire avec facilité, mais il le décompose en donnant du siliciure d'aluminium, qui, par l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène silicié spontanément inflammable.

En présence de la fonte en fusion, il se produit de même une décomposition du siliciure de calcium, avec formation de siliciure de fer et de carborundum.

L'étude de l'action de l'eau était des plus intéressantes pour la comparaison de ce siliciure $CaSi^2$ avec le carbure de calcium CaC^2.

Ce siliciure de calcium, abandonné dans le laboratoire dans des flacons ouverts, ne change pas d'aspect. En présence de l'air humide, il ne se délite qu'avec une grande

lenteur. Enfin réduit en poudre fine et mis au contact de l'eau, il ne s'altère que très lentement; sa décomposition exige plusieurs mois. Dans ces conditions, il fournit de l'hydrogène dont la pureté a été vérifiée par une analyse eudiométrique, sans produire de silicon.

Il est attaqué lentement par l'acide azotique concentré ou fumant; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec un faible dégagement de gaz, en partie absorbé par un excès d'acide. Ces propriétés différencient notre siliciure de celui de Wöhler, indiquant nettement que notre composé possède une plus grande pureté. Le siliciure de calcium est attaqué lentement par l'acide azotique étendu, avec dégagement d'hydrogène, sans formation de silicon.

La poudre de siliciure de calcium au contact d'acide fluorhydrique à 50 pour 100 devient incandescente. Il se se dégage du fluorure de silicium et il se produit du silicon, de couleur jaune, qui devient brune en présence d'un excès d'acide. Ce silicon est bientôt décomposé par un excès d'acide maintenu à 100°.

L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit pas à froid. Mais au rouge il décompose le siliciure de calcium pulvérisé avec incandescence et production de chlorure de calcium et de chlorure de silicium. Une solution concentrée et froide d'acide chlorhydrique attaque ce siliciure avec dégagement d'hydrogène et d'hydrogène silicié, et formation du silicon de Wöhler.

Avec l'acide chlorhydrique étendu, la réaction est différente. Il se produit toujours du silicon, il se dégage de l'hydrogène, mais il n'y a pas formation d'hydrogène silicié. Le corps jaune que l'on obtient n'est sûrement pas un silico-acétylène, d'après les analyses que nous avons faites, analyses qui s'éloignent beaucoup de cette formule et qui, d'ailleurs, ne présentent aucune concordance.

Avec l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique les réactions sont analogues.

Les solutions alcalines et l'ammoniaque dissolvent avec facilité le siliciure de calcium pulvérisé, avec dégagement d'hydrogène. L'eau de chaux et l'eau de baryte le décomposent plus facilement que l'eau pure.

Analyse. — L'analyse a été faite en traitant un poids déterminé de siliciure de calcium en petits fragments par l'acide fluorhydrique, d'abord à froid, puis à 100°. Lorsque le silicon formé tout d'abord a complètement disparu, on évapore à sec, puis on traite pendant 5 heures le résidu par un excès d'acide chlorhydrique concentré. Après filtration on sépare et l'on pèse l'excès de silicium non combiné. Dans le liquide filtré, le calcium est dosé par l'acide oxalique.

Pour vérifier nos premiers chiffres nous avons attaqué un poids déterminé du même siliciure par un mélange de carbonates de sodium et de potassium additionné de nitrate de potassium. La silice et la chaux ont été ensuite séparées et dosées par les méthodes ordinaires. Les dosages du silicium et du calcium nous ont donné, pour un certain nombre d'échantillons de siliciure de calcium préparé avec excès de silicium, les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.	Théorie.
Calcium	41,08	41,59	41,55	42,26	41,42	41,33
Silicium combiné..	58,91	58,39	58,54	57,85	58,54	58,67
Silicium en excès..	34,34	34,15	29,51	7,05	0,94	

En résumé, la chaux fondue, maintenue en fusion en présence d'un excès de silicium, fournit un composé de formule $CaSi^2$, analogue au siliciure de Wöhler. Son action sur l'eau ne peut en rien être comparée à l'action du carbure de calcium. L'eau est très lentement décomposée par ce siliciure avec production d'hydrogène. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque beaucoup plus rapidement; il se dégage de l'hydrogène, mais il ne se produit pas d'hydrure de silicium solide.

ACTION DES ÉTHERS ET CÉTONES MONOHALOGÉNÉS SUR L'ACÉTONE SODÉE;

PAR M. FR. MARCH.

INTRODUCTION.

Les composés qui renferment des radicaux négatifs en relation directe avec le méthylène CH^2, l'éther acétylacétique, l'éther malonique, l'éther cyanacétique, par exemple, ainsi que l'a montré M. Haller (1) dans un Mémoire d'ensemble publié en 1891, étant susceptibles d'échanger facilement de l'hydrogène contre du métal, ont permis la réalisation d'un grand nombre de synthèses, par l'introduction de différents radicaux dans la molécule.

Les dérivés halogénés qui réagissent avec le plus de facilité sur ces composés peuvent se diviser en deux catégories bien distinctes :

1° Les iodures alcooliques;
2° Les chlorures d'acides.

Mais entre ces deux réactions, essentiellement différentes par la nature des composés employés aussi bien que par les propriétés des dérivés obtenus, et participant à la fois de l'une et de l'autre, vient se placer l'action des éthers des acides gras et celle des cétones monohalogénés. Cette réaction permet d'effectuer la synthèse de composés particulièrement intéressants; aussi a-t-elle donné lieu à de nombreuses recherches, avec les éthers acétylacétiques, maloniques et cyanacétiques sodés.

La condensation des éthers monohalogénés avec les éthers acétylacétiques et maloniques sodés a fait l'objet,

---

(1) HALLER, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, 6e série, p. 406.

en effet, des travaux de MM. Conrad, Miehle, Wislicenus et Limpach, Emery, Bischoff et a principalement fourni à ces savants les éthers acétylsucciniques, α-acétylglutariques, β-acétyltricarballyliques, etc.

Avec l'éther cyanacétique sodé, ces mêmes dérivés ont permis à MM. Haller et Barthe [1] de préparer les éthers cyanosucciniques, cyanotricarballyliques et cyanoglutariques.

L'action des cétones monohalogénées n'a été effectuée qu'avec l'éther acétylacétique. Ce dernier se condense en effet avec la monochloracétone pour donner naissance à l'α-β-diacétylpropionate d'éthyle, préparé et étudié par MM. Weltner [2], Paal [3], Ossipoff [4] d'une part, et avec la bromacétophénone d'autre part, en fournissant l'éther acétophénonacétylacétique étudié par M. Paal [5].

L'acétylacétone, comme les composés ci-dessus, se prête aussi, par son dérivé sodé, à la réaction des iodures alcooliques et à celle des chlorures d'acides. L'introduction de radicaux alcooliques a conduit M. A. Combes à la synthèse de β-dicétones substituées. L'action des chlorures d'acides a particulièrement été étudiée par MM. Claisen et Nef.

Mais il n'est nullement fait mention, dans l'histoire de l'acétylacétone, d'essais de condensation de cette β-dicétone avec les éthers monohalogénés. Il en est de même des cétones monohalogénées; seule l'action de la bromacétone a été effectuée par M. Magnanini [6], mais cet auteur s'est borné à préparer l'acétyldiméthylpyrrol en faisant agir l'ammoniaque sur le produit brut de la réaction sans pou-

---

(1) HALLER et BARTHE, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1413; BARTHE, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1268.

(2) WELTNER, *Ber. d. D. Ges.*, t. XVII, p. 66.

(3) PAAL, *Ber. d. D. Ges.*, t. XVII, p. 2760.

(4) OSSIPOFF, *Soc. chim.*, t. III, 1890, p. 326.

(5) PAAL, *Ber. d. D. Ges.*, t. XVII, p. 913.

(6) MAGNANINI, *Gazz. chim. ital.*, 1re série, t. XXIII, p. 462.

voir isoler l'acétonylacétylacétone qui aurait dû se former.

C'est là l'étude que j'ai poursuivie sur les bienveillants conseils de mon maître éminent, M. le professeur Haller, auquel je suis heureux d'adresser ici mes sincères remercîments et l'expression de ma vive reconnaissance pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à remercier également M. le professeur Béhal et M. Bouveault, maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mes recherches.

Je diviserai mon travail en deux Parties : dans la première, j'étudierai l'action des éthers monohalogénés des acides saturés de la série grasse sur l'acétylacétone sodée ; dans la deuxième Partie, l'action des cétones monohalogénées.

Première Partie. — La première Partie comprend quatre Chapitres :

Le Chapitre I est relatif aux éthers monochloracétiques et comprend l'étude du ββ-diacétylpropionate d'éthyle ou de méthyle et de leurs dérivés.

Le Chapitre II étudie l'action de l'éther α-bromo-propionique qui fournit l'α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle.

Le Chapitre III concerne les éthers γ-γ-diacétylbutyriques obtenus avec les éthers β-chloropropioniques.

Enfin le Chapitre IV a trait à l'action de l'éther bromoisobutyrique.

Seconde Partie. — La seconde Partie comprend deux Chapitres :

Le Chapitre I étudie l'action de la monochloracétone sur l'acétylacétone sodée qui conduit à la préparation de l'acétonylacétylacétone.

Le Chapitre II, relatif à l'action de la bromo-acétophénone, présente l'étude de la phénacylacétylacétone et du phényl-1-méthyl-4-acétyl-3-furfurane.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTION DES ÉTHERS MONOCHLORACÉTIQUES SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

Si l'on étudie la condensation de l'éther acétylacétique avec les éthers monohalogénés des acides saturés de la série grasse, on constate que les auteurs qui l'ont effectuée ont employé deux procédés différents :

Les uns dissolvent l'éther acétylacétique dans le benzène, ajoutent la quantité théorique de sodium en fils, puis, après dissolution du métal, la quantité correspondante d'éther monohalogéné. Le mélange est ensuite chauffé au bain-marie avec réfrigérant à reflux pendant quelques heures jusqu'à ce que la réaction, qui commence à froid, soit achevée. C'est ainsi qu'ont été obtenus, soit l'éther acétylsuccinique par Conrad (1) avec l'éther monochloracétique, soit l'éther α-acétylglutarique par Wislicenus et Limpach (2) avec l'éther β-iodopropionique. C'est aussi par ce procédé que Miehle (3) a préparé l'éther acétyltricarballylique au moyen de l'éther acétylsuccinique et de l'éther monochloracétique.

D'autres, au contraire, qui ont repris et poursuivi ces expériences, préfèrent préparer le dérivé sodé au moyen de l'éthylate de sodium et ajouter à la solution alcoolique obtenue l'éther halogéné. La réaction se fait facilement, même à froid. On la termine en chauffant quelques instants au bain-marie. De cette façon ont été conduites les condensations de l'éther acétylacétique sodé avec les éthers bro-

(1) Conrad, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVIII, 1878, p. 218.
(2) Wislicenus et Limpach, *Lieb. Ann.*, t. CXCII, 1880, p. 128.
(3) Miehle, *Lieb. Ann.*, t. CXC, 1879, p. 322.

macétiques, β-bromopropionique, chlorosuccinique et bromolévulique par Emery (¹), avec les éthers monochloracétiques et α-bromopropionique par Bischoff (²), avec l'éther α-bromobutyrique normal par Thorne (³).

I. — Action du monochloracétate d'éthyle.

C'est à ce dernier procédé que je me suis d'abord adressé pour tenter la condensation de l'acétylacétone sodée avec le monochloracétate d'éthyle.

J'ai dissous 5g,7 de sodium dans 80g environ d'alcool absolu et ajouté l'éthylate de sodium ainsi formé à 25g d'acétylacétone. Le liquide s'échauffe et le dérivé sodé cristallise en partie. Après refroidissement j'ai ajouté 36g de monochloracétate d'éthyle. La réaction ne paraissant pas s'effectuer à froid, j'ai chauffé au bain-marie dans un appareil à reflux pendant 3 heures. Le mélange étant encore alcalin, on a continué à chauffer. Au bout de 8 heures la réaction est devenue légèrement acide. On a séparé à la trompe le précipité formé, qui est constitué par du chlorure de sodium. Le liquide a été distillé dans le vide; le thermomètre s'élève jusqu'à 150° sous 25mm. De 100° à 150° sous 25mm il passe une huile jaune, insoluble dans l'eau, mais il m'a été impossible d'isoler un produit à point d'ébullition constant.

Cet échec pouvant être attribué à l'emploi de l'alcool et de l'éthylate de sodium qui décomposent sans doute le produit de condensation, comme cela se produit dans l'action du monochloracétate d'éthyle sur la méthylhepténone (⁴), j'ai chauffé le dérivé sodé sec de l'acétylacétone

---

(¹) Emery, *Ber. d. D. Ges.*, t. XXIII, 2e série, p. 3755; 1re série, t. XXIV, p. 285; t. XXIX, p. 984.

(²) Bischoff, *Ber. d. D. Ges.*, 1re série, t. XXIII, p. 634, et 1re série, t. XXIX, p. 969.

(³) Thorne, *Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 337.

(⁴) Barbier et Leser, *Soc. Chim.*, t. XVII, p. 748.

avec un excès de monochloracétate d'éthyle en tubes scellés à 150° pendant 3 heures. Le contenu des tubes a été traité par l'eau; celle-ci précipite une huile rouge qui a été extraite au moyen de l'éther. Après évaporation de ce dissolvant, la distillation dans le vide a fourni une première portion passant de 30° à 100° sous 25^{mm}, renfermant de l'éther monochloracétique et de l'acétylacétone qui n'ont pas réagi, et une deuxième portion huileuse, assez fortement colorée en jaune, distillant de 130° à 150° sous 20^{mm}. Cette portion, après plusieurs rectifications, fournit un liquide bouillant à 148°-152° sous 28^{mm}.

ββ-DIACÉTYLPROPIONATE D'ÉTHYLE.

Préparation. — Dans la préparation du liquide ci-dessus, pour éviter l'emploi des tubes scellés, toujours fort incommodes, et pour augmenter les rendements, qui atteignent alors jusqu'à 70 pour 100 du rendement théorique, il est préférable d'opérer de la façon suivante:

Dans un ballon de 1^l, on dissout 50^g d'acétylacétone dans 200^g environ d'éther anhydre; on ajoute $11^g,5$ de sodium en fils par petites portions, en ayant soin d'agiter fréquemment. L'éther se met à bouillir, on le condense dans un réfrigérant à reflux. On laisse le mélange s'échauffer légèrement de lui-même; la dissolution du sodium est alors plus rapide. Quand la réaction est à peu près terminée, on verse le tout dans une capsule de porcelaine pour écraser le dérivé sodé formé et mettre à nu le sodium inattaqué. On chasse ensuite l'éther dans le vide. On obtient ainsi le sel de sodium de l'acétylacétone sec. On le débarrasse rapidement du sodium en excès et on l'introduit dans un ballon de 500^{cm^3}. On ajoute un grand excès de monochloracétate d'éthyle (100^g), et le mélange pâteux ainsi obtenu, après avoir été fortement agité, est chauffé au bain d'huile à 120°-130° avec réfrigérant à reflux pendant 8 heures environ, en agitant de

temps à autre jusqu'à réaction neutre au tournesol.

On verse alors le tout dans de l'eau qui dissout le chlorure de sodium, et l'on extrait avec de l'éther l'huile rougeâtre précipitée. On sèche la solution éthérée sur le sulfate de soude anhydre et l'on distille l'éther au bain-marie. Le liquide restant est fractionné dans le vide et fournit deux portions : la première passe avant 130° sous 24^{mm} et contient le monochloracétate d'éthyle en excès et un peu d'acétylacétone; la deuxième bout de 130° à 155° sous 24^{mm}. Au-dessus de 155° passe un liquide fortement coloré en rouge brun qui se décompose à la distillation et se résinifie.

La portion 130°-155° sous 24^{mm} (65^{g} environ) redistillée fournit de 50^{g} à 60^{g} de produit bouillant à 140°-150° sous 24^{mm}, la majeure partie passant à 144°-146°.

Le produit obtenu à l'état pur passant à 144°-146° sous 24^{mm} a été soumis à l'analyse et a fourni les résultats suivants :

Première analyse.—Substance, 0,3270; CO^2, 0,6924; H^2O, 0,2159.

Seconde analyse. — Substance, 0,2817; CO^2, 0,6010; H^2O, 0,1905.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^9H^{14}O^4$.
C..........	57,74	58,16	58,06
H.........	7,33	7,51	7,53

Détermination du poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire effectuée par la méthode cryoscopique a conduit aux résultats suivants :

Substance..........................	1^{g},9841
Poids de benzène..................	51^{g},043
Point de congélation du benzène....	5°,73
» de la dissolution	4°,70
Abaissement du point de congélation	1°,03

Poids moléculaire trouvé, 185; calculé pour $C^9H^{14}O^4$, 186.

Ces résultats, ainsi que la préparation de ce composé et ses propriétés étudiées plus loin, lui assignent la formule

$$(CH^3-CO)^2 = CH - CH^2 - COOC^2H^5$$

et en font le ββ-diacétylpropionate d'éthyle formé d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!CHNa + CH^2Cl - COOC^2H^5$$
$$= \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2 - COOC^2H^5 + NaCl.$$

C'est là le second terme d'une série dont le premier seul était connu, le diacétylacétate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!CH - COOC^2H^5$$

obtenu par Elion (1) par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther acétylacétique sodé et par Claisen et Zedel (2), mais en très petite quantité, au moyen de l'acétylacétone sodée et de l'éther chlorocarbonique. Cet éther, fonctionnant comme chlorure d'acide, fournit surtout de l'acétylacétone-O-carbonate d'éthyle.

Le ββ-diacétylpropionate d'éthyle est un liquide huileux, presque incolore, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa densité a été déterminée à 15°. 20cm³ contiennent, à 15°, 21g,8625 de substance. D'où

$$D_{15} = 1,093.$$

Ce composé offre toutes les réactions communes aux β-dicétones. Sa solution alcoolique est colorée par $FeCl^3$ en rouge violet intense et donne avec l'acétate de cuivre un

(1) Elion, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. III, p. 250.
(2) Claisen et Zedel, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVII, p. 162.

précipité gris. Le carbonate de soude, en solution même étendue, le dissout facilement. L'addition d'un acide le reprécipite.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES.

Dérivé sodique. — Le meilleur procédé pour obtenir ce dérivé sodé est celui qui a été indiqué par Vaillant (1) pour la dithioacétylacétone.

On dissout 3g,7 de sodium dans le moins possible d'alcool absolu. On dilue dans beaucoup d'éther anhydre et on l'ajoute à 30g de ββ-diacétylpropionate d'éthyle dissous dans l'éther anhydre. On ajoute de l'éther jusqu'à l'apparition d'un trouble. Au bout de quelques heures le dérivé sodé est précipité en poudre blanche. Mais, si l'on filtre à la trompe le précipité et qu'on chasse l'éther dans le vide, la poudre obtenue est tellement déliquescente à l'air et se décompose si rapidement, qu'il m'a été impossible d'en effectuer l'analyse.

Dérivé cuivrique. — Le ββ-diacétylpropionate d'éthyle est dissous dans l'alcool, puis traité par une solution concentrée d'acétate de cuivre. Il se forme un volumineux précipité gris clair qui est essoré, lavé à l'eau distillée, à l'éther, puis séché. Il fond à 179° en se décomposant; il est soluble dans le chloroforme, qu'il colore en vert foncé et d'où il cristallise; il est insoluble dans l'alcool, l'eau, l'éther.

Le dosage du cuivre de ce composé lui assigne la formule $(C^9H^{13}O^4)^2$ Cu.

Substance, 1g,5579; poids de CuO, 0g,2823.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^9H^{13}O^4)^2$Cu.
Cu	14,53	14,54

(1) VAILLANT, *Soc. Chim.*, t. XV, p. 514.

Sel de nickel. — Le ββ-diacétylpropionate d'éthyle en solution alcoolique ne précipite pas l'acétate de nickel. J'ai essayé d'en faire un sel par double décomposition du dérivé sodé et de l'acétate de nickel.

10g d'éther ont été traités par 1g,2 de sodium dissous dans l'alcool absolu en ayant soin de refroidir. On a ajouté immédiatement une solution aqueuse d'acétate de nickel; il s'est formé un précipité vert clair, insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'eau, difficilement soluble dans le chloroforme. Il se décompose avant de fondre.

L'analyse de ce composé a fourni pour le nickel les résultats suivants :

Substance, 1g,5011 ; poids de Ni^2O^3, 0g,2889.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^9H^{13}O^4)^2Ni$.
Ni	13,65	13,67

SAPONIFICATION DE L'ÉTHER ββ-DIACÉTYLPROPIONIQUE.

Tous les essais de saponification du ββ-diacétylpropionate d'éthyle effectués en vue d'obtenir l'acide correspondant $(CH^3-CO)^2=CH-CH^2-COOH$ n'ont abouti à aucun résultat. Cet éther se scinde toujours sous l'influence des alcalis, même très dilués, ainsi que des acides, en acide acétique et acide lévulique, comme nous allons le voir.

ACIDE LÉVULIQUE.

Action de l'eau. — L'eau à 100° n'attaque que très faiblement l'éther ββ-diacétylpropionique.

J'ai chauffé en tubes scellés pendant 5 heures, à 150°, 15g d'éther avec cinq fois environ son poids d'eau. Après refroidissement l'huile a disparu, et le liquide a pris une teinte uniforme jaunâtre. Il s'est formé, en même temps,

une petite quantité de résines. On les sépare par filtration et l'on épuise au moyen de l'éther. Ce dernier abandonne un liquide qui fournit à la distillation dans le vide, d'abord de l'*acide acétique,* puis, vers 160° sous 35^{mm}, une huile jaune constituée par de l'*acide lévulique*. Cet acide a été caractérisé au moyen de sa semi-carbazone, qui a été préparée comme l'indique M. Blaise (¹) et fond à 187°.

Dosage d'azote. — Substance, 0,1190; volume d'azote, 26^{cm^3}; pression, $757^{mm},6$; température, 22°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}Az^3O^3$.
Az......	24,56 pour 100	24,27 pour 100

L'éther ββ-diacétylpropionique est par conséquent dédoublé sous l'influence de l'eau à 150°, suivant l'équation

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CH-CH^2-COOC^2H^5+2H^2O$$
$$=CH^3-COOH+CH^3-CO-CH^2-CH^2-COOH+C^2H^5OH.$$

Action des alcalis. — Les alcalis décomposent également cet éther de la même façon.

20^g de ββ-diacétylpropionate d'éthyle ont été traités par 30^g de lessive de soude à 36° B. L'huile se dissout avec dégagement de chaleur; on a chauffé au bain-marie pendant 1 heure, acidulé ensuite par HCl, épuisé au moyen de l'éther. On obtient ainsi avec un bon rendement une huile rougeâtre qui, soumise à la distillation, fournit d'abord de l'acide acétique, puis, de 140° à 160° sous 40^{mm}, de l'*acide lévulique,* qu'une nouvelle distillation permet d'obtenir pur, et qui a été caractérisé, comme je l'ai déjà indiqué ci-dessus, au moyen de sa semi-carbazone.

Ce procédé permet par conséquent de réaliser une nouvelle synthèse de l'acide lévulique analogue à celle qui a

(¹) BLAISE, *Thèse de doctorat,* p. 83. Paris.

déjà été effectuée par M. Conrad (¹) par saponification de l'éther acétylsuccinique

$$CH^3 - CO - \underset{\displaystyle COOC^2H^5}{CH} - CH^2 - COOC^2H^5.$$

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM.

Le ββ-diacétylpropionate d'éthyle donnant un dérivé sodé, on pouvait espérer préparer le ββ-diacétyl-β-méthylpropionate d'éthyle au moyen de l'iodure de méthyle.

18g,6 d'éther ββ-diacétylpropionique ont été additionnés de 2g,3 de Na dissous dans 50g d'alcool absolu, et de 17g d'iodure de méthyle (q. th., 14,2). On a chauffé 5 heures au bain-marie avec un appareil à reflux. On a ensuite distillé l'alcool au bain-marie; cet alcool a une forte odeur d'*éther acétique*, et, en effet, si l'on a soin d'étendre d'eau saturée de NaCl, cet éther se précipite. Le résidu, après séparation de l'alcool, est traité par l'eau, épuisé avec de l'éther. Ce dernier abandonne un liquide jaune qui passe à 110° sous 30mm, et 204°-206° à la pression ordinaire, avec un rendement à peu près théorique, et qui donne à l'analyse les nombres suivants qui correspondent non pas au ββ-diacétyl-β-méthylpropionate d'éthyle, mais à l'éther β-*méthyllévulique*.

Substance, 0,1358; H^2O, 0,1065; CO^2, 0,3006.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{14}O^3$.
H..................	8,71	8,86
C..................	60,36	60,76

Ce β-méthyllévulate d'éthyle a pris naissance en même

(¹) CONRAD, *Ann. Lieb.*, t. CLXXXVIII, 1878, p. 218.

temps que l'éther acétique, d'après la réaction

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big> CH-CH^2-COOC^2H^5+C^2H^5ONa+CH^3I$$
$$= NaI + CH^3-COOC^2H^5$$
$$+ CH^3-CO-\underset{|}{\overset{CH^3}{CH}}-CH^2-COOC^2H^5.$$

Cet éther fournit d'ailleurs, par saponification au moyen d'une lessive de soude concentrée, un liquide qui bout à 236°-245° à la pression ordinaire, constitué par de l'acide β-*méthyllévulique*, ce dernier ayant en effet 242° pour point d'ébullition.

Cet acide a été, de plus, caractérisé au moyen de sa *semi-carbazone*, qui fond à 197° comme celle déjà obtenue par M. Blaise (*Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 919), et qui donne comme teneur en azote les résultats suivants :

Substance, 0,2105 ; pression, $743^{mm},2$; température, 11° ; volume d'azote, 41^{cm^3}.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{13}O^3Az^3$.
Az.	22,58	22,46

ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM.

Si l'on fait agir l'éthylate de sodium seul sans iodure alcoolique, on obtient du lévulate d'éthyle avec un rendement à peu près théorique.

$18^g,6$ de ββ-diacétylpropionate d'éthyle ont été additionnés de $2^g,3$ de sodium dissous dans 50^g d'alcool absolu. L'opération a été conduite comme pour l'action de CH^3I. On obtient un liquide passant de 200° à 210° qui, après avoir été de nouveau fractionné, distille en majeure partie à 203°-205°. L'analyse de ce liquide a conduit au *lévulate d'éthyle* $CH^3-CO-CH^2-CH^2COOC^2H^5$, qui bout en effet à 205°.

Substance, 0,2393; H^2O, 0,1752; CO^2, 0,5172.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{12}O^3$.
H	8,13	7,69
C	58,94	58,74

La réaction qui lui a donné naissance peut donc être exprimée par l'équation

$$(CH^3-CO)^2CH-CH^2-CO\,OC^2H^5+C^2H^5ONa+H^2O$$
$$=CH^3CO\,ONa+CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO^2C^2H^5+C^2H^5OH.$$

La fonction β-dicétonique de l'éther ββ-diacétylpropionique peut être facilement caractérisée, ce composé se combinant à la phénylhydrazine, à l'hydroxylamine et à la semi-carbazide.

PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3-5-PYRAZOL-ÉTHANOATE D'ÉTHYLE-4.

18g,6 de diacétylpropionate d'éthyle sont dissous dans l'alcool. On ajoute une solution de 14g,5 de chlorhydrate de phénylhydrazine et 15g d'acétate de soude dans le moins d'eau possible. On chauffe quelques minutes au bain-marie; on traite par l'eau et l'on décante l'huile rougeâtre qui est précipitée; on la dissout dans l'éther, qui abandonne par évaporation des cristaux, incolores après plusieurs cristallisations, fondant à 87°-88°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, dans l'éther, dans le benzène.

L'analyse de ce composé lui assigne la formule

$$C^{15}H^{18}Az^2O^2.$$

I. Substance, 0,2792; H^2O, 0,1741; CO^2, 0,7131.

II. Substance, 0,2870; H^2O, 0,1814; CO^2, 0,7353.

Soit en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{15}H^{18}Az^2O^2$.
H.............	6,93	7,02	6,97
C.............	69,65	69,87	69,76

Dosage d'azote. — Substance, 0,3014 ; pression, 746^mm ; température, 11° ; volume d'azote, 28^cm3, 2.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{18}Az^2O^2$.
Az.................	11,04	10,85

Cette formule correspond au *phényl-1-diméthyl-3-5-pyrazol-éthanoate d'éthyle-4*, formé par la fixation de 1^mol de phénylhydrazine sur le ββ-diacétylpropionate d'éthyle avec départ de 2^mol d'eau, comme cela a lieu pour l'acétylacétone elle-même (¹), d'après l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big> CH-CH^2-COOC^2H^5 + (C^6H^5)AzH-AzH^2$$

$$= \begin{matrix} & & CH^2-COOC^2H^5 & & \\ & & | & & \\ CH^3- & C & -\ C & =C-CH^3 & + 2H^2O. \\ & \| & & | & \\ & Az & \text{———} & Az-C^6H^5 & \end{matrix}$$

J'ai essayé d'établir d'une façon certaine la constitution de ce composé telle qu'elle est indiquée par la formule précédente, formule analogue à celle du pyrazol obtenu avec l'acétylacétone. J'ai, pour cela, saponifié cet éther et tenté ensuite de transformer l'acide phényl-1-diméthyl-3-5-pyrazol-acétique ainsi formé en un pyrazol déjà connu. J'espérais obtenir par départ de CO^2 le triméthyl-3-4-5-phényl-1-pyrazol, préparé par M. Posner (²) par l'action de la phénylhydrazine sur la méthylacétylacétone.

(¹) COMBES, *Bull. Soc. Chim.*, t. L, p. 145.
(²) POSNER, *Ber. d. D. Ges.*, 1901, t. XXXIV, p. 3980.

ACIDE PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3-5-PYRAZOLACÉTIQUE-4.

25g de phényldiméthylpyrazol-acétate d'éthyle ont été additionnés de 20g de lessive de soude concentrée. On a ajouté suffisamment d'alcool pour dissoudre le tout et chauffé au bain-marie pendant 1 heure. Après avoir distillé l'alcool, on a étendu d'eau et épuisé avec de l'éther.

L'addition d'acide acétique précipite alors une huile rouge qui ne tarde pas à se solidifier. Le produit ainsi obtenu est broyé dans un mortier avec de l'éther de pétrole, qui entraîne une grande partie des impuretés, et dissous ensuite dans l'éther bouillant.

Après plusieurs cristallisations on obtient des cristaux incolores fondant à 140°-141°, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, peu solubles dans l'éther froid, davantage à l'ébullition, insolubles dans l'éther de pétrole.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2046; CO^2, 0,5086; H^2O, 0,1170.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}Az^2O^2$.
C	67,79	67,82
H	6,35	6,08

Dosage d'azote. — Substance, 0,4398; volume d'Az, 46^{cm^3}; température, 14°; pression 756^{mm},8.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}Az^2O^2$.
Az	12,05	12,17

Cet acide

```
          CH² — COOH
           |
CH³ — C — C = C — CH³
      ||       |
      Az ——— Az — C⁶H⁵
```

a été ensuite mélangé avec de la chaux et chauffé dans une

cornue. Dans ces conditions je n'ai pu obtenir le triméthyl-3-4-5-phényl-1-pyrazol cherché par perte d'acide carbonique.

La décomposition est beaucoup plus profonde, et l'on obtient à la distillation un mélange de vapeur d'eau et d'aniline.

SEL DE CUIVRE.

La solution alcoolique de cet acide, traitée par l'acétate de cuivre, fournit un précipité violet de sel de cuivre insoluble dans l'eau, fondant à 222°.

Dosage du cuivre. — Substance, 0,3953; CuO, 0,0583;

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{13}H^{13}Az^2O^2)^2Cu$.
Cu	11,82 pour 100	12,09 pour 100

ACTION DE LA SEMI-CARBAZIDE.

Si l'on traite $1^g,86$ de ββ-diacétylpropionate d'éthyle (1^{mol}) par une solution de $1^g,11$ de chlorhydrate de semicarbazide (4^{mol}) et 2^g d'acétate de soude dans 10^g d'eau environ et qu'on agite fortement, on constate bientôt la précipitation d'une huile épaisse jaunâtre qui ne tarde pas à se solidifier. On sépare à la trompe le précipité formé, on le lave à l'eau distillée et on le sèche. Ce précipité est en partie soluble dans l'éther. On l'épuise au moyen de ce solvant dans l'appareil de Sohxlet. On obtient ainsi deux produits, l'un soluble qui fond à 121°-122° au bloc Maquenne, l'autre insoluble fondant à 224°-225°.

3-5-DIMÉTHYL-PYRAZOL-4-ÉTHANOATE D'ÉTHYLE-1-CARBONAMIDE.

La partie soluble dans l'éther qui, après évaporation de ce solvant, cristallise en prismes incolores fondant à 121°-122°, correspond au composé $C^8H^{15}O^3Az^3$, ainsi que le montrent les dosages de C, H et Az.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2648; H^2O, 0,1594; CO^2, 0,5170.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2702; pression,

766^{mm},5; volume 42$^{cm^3}$,5; température, 8°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{15}O^3Az^3$.
C	53,24	53,33
H	6,68	6,66
Az	19,06	18,66

1^{mol} de semi-carbazide a réagi sur l'éther diacétylpropionique d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix} \Big\rangle CH - CH^2 - COOC^2H^5 + CO \Big\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH - AzH^2 \end{matrix}$$

$$= 2H^2O + CH^3 - \underset{\underset{Az\text{———}}{\|}}{C} - \overset{CH^2-COOC^2H^5}{\overset{|}{C}} = \underset{\underset{Az - CO - AzH^2}{|}}{C} - CH^3$$

et donne ainsi le 3-5-diméthylpyrazol-4-éthanoate d'éthyle-1-carbonamide.

DISEMI-CARBAZONE DU ββ-DIACÉTYLPROPIONATE D'ÉTHYLE.

Le résidu insoluble dans l'éther, fondant à 224°-225° après un épuisement longtemps répété, est constitué par une poudre blanche insoluble aussi dans l'eau et dans l'alcool. Les dosages du carbone, de l'hydrogène et de l'azote de ce composé fournissent les résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2623; CO^2, 0,4227; H^2O, 0,1559.

Dosage de l'azote. — Substance, 0,1710; volume, 40$^{cm^3}$,5; température, 10°; pression 746^{mm}.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{20}O^4Az^6$.
C	43,95	44,00
H	6,60	6,66
Az	27,77	28,00

résultats qui conduisent à assigner à ce composé la formule $C^{11}H^{20}O^4Az^6$ de la disemi-carbazone de l'éther ββ-diacétylpropionique, formée par l'union de 2^{mol} de semi-car-

bazide à une seule d'éther dicétonique, d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CH-CH^2-COOC^2H^5+2CO\!\!<\!\!\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH-AzH^2 \end{matrix}$$

$$= 2H^2O + \begin{matrix} & & CH^2-COOC^2H^5 & & \\ CH^3-C & - & CH & - & C-CH^3. \\ \Vert & & & & \Vert \\ AzH^2-CO-AzH-Az & & & & Az-AzH-CO-AzH^2. \end{matrix}$$

On voit que l'action de la semi-carbazide sur le ββ-diacétylpropionate d'éthyle diffère de l'action de ce même composé sur l'acétylacétone. Dans le cas qui nous occupe, en employant un excès d'éther ββ-diacétylpropionique, on obtient toujours un mélange des deux composés. Avec l'acétylacétone, au contraire, la semi-carbazide ne fournit qu'un dérivé, le 3-5-diméthylpyrazol-1-carbonamide, fondant à 108°-109° et préparé par M. Bouveault [*Soc. chim.*, (1), 1898, p. 77], M. Posner ayant montré (*Ber.*, t. XXXIV, 1901, p. 3980) qu'il était impossible de fixer 2^{mol} de semi-carbazide sur 1^{mol} d'acétylacétone ou de méthylacétylacétone.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

3-5-DIMÉTHYL-1-2-OXAZOL-4-ÉTHANOATE D'ÉTHYLE.

50^g de ββ-diacétylpropionate d'éthyle sont dissous dans l'alcool, on ajoute une solution de 25^g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le moins d'eau possible, puis peu à peu 25^g de CO^3K^2. On chauffe au bain-marie pendant 12 heures. On distille l'alcool, on épuise au moyen de l'éther. On obtient ainsi 25^g environ d'une huile qui, distillée dans le vide, passe à 152° sous 25^{mm}. C'est un liquide légèrement coloré en jaune, soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

L'analyse de ce composé lui assigne la formule $C^9H^{13}O^3Az$ ou

$$\begin{matrix} & & CH^2-COOC^2H^5 & & \\ & & | & & \\ CH^3-C & - & C & = & C-CH^3 \\ \Vert & & & & | \\ Az & - & - & - & O \end{matrix}$$

et montre qu'il est formé par l'action de 1^{mol} d'hydroxylamine sur 1^{mol} d'éther dicétonique avec élimination de 2^{mol} d'eau. C'est d'ailleurs encore ce composé qui se produit quand on emploie un excès d'hydroxylamine.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2263; CO^2, 0,4901; H^2O, 0,1496.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3053; pression, $761^{mm},3$; température, 8°; volume d'azote, 21^{cm^3}.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}O^3Az$.
C	59,06	59,01
H	7,34	7,10
Az	8,31	7,65

ACIDE-3-5-DIMÉTHYL-1-2-OXAZOL-4-ÉTHANOÏQUE.

Le 3-5-diméthyl-1-2-oxazol-4-éthanoate d'éthyle fournit par saponification l'acide correspondant : 25^g de cet éther sont traités par 50^g de lessive de soude concentrée (36° Baumé). Une forte odeur d'ammoniaque et d'amine se dégage ; le liquide s'échauffe fortement. On laisse séjourner 24 heures en agitant jusqu'à dissolution de la partie huileuse qui surnage, puis on acidifie par de l'acide chlorhydrique. Le liquide, d'abord rougeâtre, prend tout à coup une coloration jaune et alors commence la précipitation d'un produit cristallin en assez grande quantité. On essore à la trompe et on lave le produit avec un peu d'eau distillée ; on l'obtient de cette façon à peu près incolore. La partie liquide est épuisée à plusieurs reprises au moyen de l'éther. Cet éther évaporé fournit de nouvelles quantités d'acide.

Le produit ainsi obtenu, après cristallisation dans l'éther, se présente en aiguilles qui fondent à 122°. Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool, assez soluble dans l'eau.

Son analyse a fourni les nombres suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2367; CO^2, 0,4730; H^2O, 0,1210.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2732; pression, 750^{mm}; température, 11°; volume, 22$^{cm^3}$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^9O^3Az$.
C.	54,49	54,19
H.	5,64	5,80
Az.	9,28	9,03

résultats qui conduisent à la formule

$$\begin{array}{c} CH^2-COOH \\ | \\ CH^3-C-C=C-CH^3 \\ \| \qquad\quad | \\ Az\text{———}O \end{array}$$

acide 3-5-diméthyl-1-2-oxazol-4-éthanoïque.

Sel de baryum.

L'acide diméthylisoxazoléthanoïque, dissous dans l'eau, est neutralisé par de l'eau de baryte. On fait passer un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de baryte, on filtre, on évapore à sec au bain-marie. Le produit obtenu est dissous dans l'alcool étendu bouillant et cristallise par refroidissement. On essore les cristaux obtenus; ils fondent à 196°-198°. Ils sont très facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Dosage de baryum. — Substance, 0,4404; poids de SO^4Ba, 0,2128.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^7H^8O^3Az)^2Ba + 2H^2O$.
Ba.	28,41	28,48

Dosage de l'eau de cristallisation. — L'eau de cristallisation a été dosée en chauffant la substance pendant 4 heures à 140°-150° à l'étuve.

Substance, 2^g,008; perte de poids, 0,1446.

Substance, 0,2393; H^2O, 0,1752; CO^2, 0,5172.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{12}O^3$.
H....................	8,13	7,69
C....................	58,94	58,74

La réaction qui lui a donné naissance peut donc être exprimée par l'équation

$$(CH^3-CO)^2CH-CH^2-COOC^2H^5+C^2H^5ONa+H^2O$$
$$=CH^3COONa+CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO^2C^2H^5+C^2H^5OH.$$

La fonction β-dicétonique de l'éther ββ-diacétylpropionique peut être facilement caractérisée, ce composé se combinant à la phénylhydrazine, à l'hydroxylamine et à la semi-carbazide.

PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3-5-PYRAZOL-ÉTHANOATE D'ÉTHYLE-4.

18g,6 de diacétylpropionate d'éthyle sont dissous dans l'alcool. On ajoute une solution de 14g,5 de chlorhydrate de phénylhydrazine et 15g d'acétate de soude dans le moins d'eau possible. On chauffe quelques minutes au bain-marie; on traite par l'eau et l'on décante l'huile rougeâtre qui est précipitée; on la dissout dans l'éther, qui abandonne par évaporation des cristaux, incolores après plusieurs cristallisations, fondant à 87°-88°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, dans l'éther, dans le benzène.

L'analyse de ce composé lui assigne la formule

$$C^{15}H^{18}Az^2O^2.$$

I. Substance, 0,2792; H^2O, 0,1741; CO^2, 0,7131.

II. Substance, 0,2870; H^2O, 0,1814; CO^2, 0,7353.

Sel de cuivre.

Le sel de cuivre s'obtient par double décomposition en traitant le sel de baryum ou le sel de potassium dissous dans l'eau par une solution d'acétate de cuivre. Il se produit immédiatement un abondant précipité vert, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. On le lave à l'eau et on le sèche à l'étuve à 115°. Ce sel se décompose vers 250°.

Dosage du cuivre. — Substance, 0,2310; CuO, 0,0500.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^7H^8AzO^3)^2Cu$
Cu................	17,25	16,98

Sel d'argent.

Le sel d'argent s'obtient de même par double décomposition au moyen d'un sel alcalin de l'acide oxazol et du nitrate d'argent. C'est un précipité blanc cristallin, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. On le lave à l'eau distillée et on le sèche à l'étuve à 115°.

Il a pour formule $C^7H^8AzO^3Ag$, ainsi que le montre le dosage d'argent.

Dosage d'argent. — Substance, 0,2036; Ag, 0,0841.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^8AzO^3Ag$.
Ag................	41,30	41,22

II. — Action du monochloracétate de méthyle sur l'acétylacétone sodée.

ββ-DIACÉTYLPROPIONATE DE MÉTHYLE.

La condensation de l'acétylacétone sodée avec le monochloracétate de méthyle se fait dans les mêmes conditions qu'avec l'éther éthylique. On traite 61^g,5 d'acétylacétone sodée par 80^g environ de monochloracétate de méthyle.

Le liquide obtenu après distillation de l'éther, en opé-

ACIDE PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3-5-PYRAZOLACÉTIQUE-4.

25g de phényldiméthylpyrazol-acétate d'éthyle ont été additionnés de 20g de lessive de soude concentrée. On a ajouté suffisamment d'alcool pour dissoudre le tout et chauffé au bain-marie pendant 1 heure. Après avoir distillé l'alcool, on a étendu d'eau et épuisé avec de l'éther.

L'addition d'acide acétique précipite alors une huile rouge qui ne tarde pas à se solidifier. Le produit ainsi obtenu est broyé dans un mortier avec de l'éther de pétrole, qui entraîne une grande partie des impuretés, et dissous ensuite dans l'éther bouillant.

Après plusieurs cristallisations on obtient des cristaux incolores fondant à 140°-141°, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, peu solubles dans l'éther froid, davantage à l'ébullition, insolubles dans l'éther de pétrole.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2046; CO^2, 0,5086; H^2O, 0,1170.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}Az^2O^2$.
C	67,79	67,82
H	6,35	6,08

Dosage d'azote. — Substance, 0,4398; volume d'Az, 46^{cm^3}; température, 14°; pression 756^{mm},8.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}Az^2O^2$.
Az	12,05	12,17

Cet acide

```
              CH²— COOH
               |
CH³ — C — C = C — CH³
      ||       |
      Az ——— Az — C⁶H⁵
```

a été ensuite mélangé avec de la chaux et chauffé dans une

soude dans le moins d'eau possible. Après avoir chauffé 15 minutes au bain-marie, un liquide rougeâtre, très épais, se précipite, qui cristallise au bout de quelques jours. Après purification au moyen de cristallisations répétées dans l'alcool méthylique et dans l'éther, on obtient un produit incolore fondant à 65°, cristallisé en gros prismes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'éther.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2371; CO^2, 0,6000; H^2O, 0,1501.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3424; pression, 766mm,4; température, 15°; volume, 34cm³,2.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.
C	69,01	68,85
H	7,03	6,56
Az	11,63	11,47

La formule de ce composé est, par conséquent, représentée par le schéma

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH^2-COOCH^3 \\ \quad | \\ CH^3-C-C=C-CH^3. \\ \| \quad\quad | \\ Az\text{———}Az-C^6H^5 \end{array}$$

ou phényl-1-diméthyl-3-5-pyrazoléthanoate de méthyle. Par saponification, ce composé fournit l'acide correspondant décrit plus haut et fondant à 140°-141°.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ÉTHER α-BROMOPROPIONIQUE SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

61g,5 du dérivé sodé de l'acétylacétone, préparé comme je l'ai indiqué précédemment, ont été additionnés de 90g d'α-bromopropionate d'éthyle. On a chauffé au bain d'huile dans un appareil à reflux à 120°-140°, pendant 10 heures environ, jusqu'à réaction neutre au tournesol.

On a alors traité par l'eau distillée qui dissout le chlorure de sodium formé, et il se précipite une huile rougeâtre que l'on extrait au moyen de l'éther.

α-MÉTHYL-ββ-DIACÉTYLPROPIONATE D'ÉTHYLE.

Cette huile, après distillation de l'éther, fractionnée dans le vide, fournit une première portion, constituée par l'α-bromopropionate d'éthyle en excès, et ensuite un produit passant, à une seconde distillation à 149°-151° sous 33mm, à peu près incolore.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

Substance, 0,1924; H^2O, 0,1409; CO^2, 0,4252.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$.
C	60,27	60,00
H	8,13	8,00

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique :

Benzène employé	48g,25
Substance	1g,5774
Substance pour 100g de benzène	3g,267
Point de congélation du benzène	5°,71
Point de congélation du benzène, plus la substance	4°,88
Abaissement du point de congélation	0°,83

Poids moléculaire : trouvé, 193; calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$, 200.

L'analyse et le poids moléculaire correspondent donc au composé $C^{10}H^{16}O^4$, qui est l'α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle, formé d'après la même réaction que le ββ-diacétylpropionate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CHNa + CH^3-CHBr-COOC^2H^5$$

$$= NaBr + \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CH-\underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}H}}-COOC^2H^5.$$

C'est une huile presque incolore, bouillant à 128°-130° sous 10^{mm}, 149°-151° sous 33^{mm}. Sa densité a été déterminée à 15°; 20^{cm^3} contiennent $21^g,3384$ de liquide, soit

$$D_{15} = 1,067.$$

Il donne une coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer, mais ne se dissout pas dans une solution concentrée de carbonate de soude et ne donne pas de précipité avec l'acétate de cuivre.

Dérivé cuivrique. — La solution alcoolique de cet éther ne précipitant pas par l'acétate de cuivre, on a d'abord essayé de faire le dérivé sodé au moyen de l'éthylate de sodium, en ayant soin de refroidir le mélange et de traiter ce composé très instable immédiatement par l'acétate de cuivre. On a obtenu, dans ces conditions, un précipité gris noirâtre, soluble dans le chloroforme, l'éther, l'alcool, mais qui se décompose peu à peu en prenant l'odeur de l'éther d'où l'on est parti.

Ce composé a fourni pour le dosage du cuivre les nombres suivants :

Substance, 0,7500; poids de CuO, 0,1263.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^{15}O^4)^2Cu$.
Cu................	13,43	13,66

ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM ET DE L'IODURE DE MÉTHYLE.
α-MÉTHYLLÉVULATE D'ÉTHYLE.

A 60^g d'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle on a ajouté $6^g,9$ de sodium dissous dans 150^g d'alcool absolu, puis 55^g d'iodure de méthyle. On a chauffé 1 heure environ au bain-marie avec réfrigérant à reflux. On a ensuite distillé l'alcool dans le vide au bain-marie, traité par l'eau, épuisé par l'éther. Le liquide obtenu après distillation de l'éther bout à 204°-206°, et l'iodure de méthyle

est resté inaltéré. Soumis à l'analyse, il fournit les résultats suivants :

Substance, 0,1898; CO^2, 0,4201; H^2O, 0,1523.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{14}O^3$.
C	60,36	60,76
H	8,91	8,86

Le point d'ébullition de ce composé 204°-206° et sa teneur en carbone et hydrogène indiquée par l'analyse montrent bien qu'il n'est autre que l'*α-méthyllévulate d'éthyle*.

Les composés qui auraient pu se former dans cette réaction, le ββ-diacétyl-αβ-diméthylproprionate d'éthyle $C^{10}H^{16}O^4$ ou l'αβ-diméthyllévulate d'éthyle $C^9H^{16}O^3$, présentent, en effet, une teneur en carbone beaucoup plus forte. Pour le premier de ces composés, nous avons en effet :

	Pour 100.
C	61,68
H	8,38

et pour le second :

	Pour 100.
C	62,07
H	9,25

L'α-méthyllévulate d'éthyle est ainsi formé avec un rendement à peu près théorique aux dépens de l'α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle, par suite du départ d'un des groupements CH^3CO suivant l'équation :

$$(CH^3CO)^2 = CH - CH(CH^3) - COOC^2H^5 + C^2H^5ONa + H^2O$$
$$= CH^3 - COONa + CH^3 - CO - CH^2 - \underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{CH}}} - COO^2H^5 + C^2H^5OH.$$

L'acide acétique a d'ailleurs été caractérisé : après avoir

évaporé à sec la solution aqueuse, le produit obtenu a été acidulé par l'HCl, épuisé au moyen de l'éther. L'évaporation de ce solvant laisse un liquide identifié facilement avec l'acide acétique par son odeur, son point d'ébullition et la formation d'éther acétique au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique.

ACTION DES ALCALIS. — ACIDE α-MÉTHYLLÉVULIQUE.

Sous l'influence des alcalis, en même temps que la fonction éther est saponifiée, l'α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle perd un groupement $CH^3 - CO$, comme nous l'avons vu précédemment pour l'éther ββ-diacétylpropionique, en donnant de l'*acide α-méthylléwulique*

$$CH^3 - CO - CH^2 - CH(CH^3) - CO\,OH.$$

20g d'éther ont été traités par 30g de lessive de soude à 36° B. La saponification a été conduite de la même façon que pour l'éther précédent. On a obtenu un liquide jaune, sirupeux, qui a été débarrassé de l'acide acétique par distillation et ensuite traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de soude. Il s'est formé immédiatement un précipité cristallin qui a été redissous dans l'alcool absolu bouillant. Cette semi-carbazone fond à 191° avec décomposition comme celle qui a été obtenue par M. Béhal [1] et montre ainsi l'identité de cet acide avec celui qui a été préparé par M. Bischoff [2] au moyen de l'éther β-méthylacétylsuccinique.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE.

15g d'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle, ont été traités par 10g,8 de chlorhydrate de phénylhydrazine et 10g d'acétate de soude dissous dans le moins d'eau possible. Le mélange a été additionné de la quantité d'al-

---

[1] BÉHAL, *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, 1901, p. 245.
[2] BISCHOFF, *Ann. Lieb.*, t. CCVI, p. 319.

cool nécessaire jusqu'à dissolution complète, et chauffé un quart d'heure au bain-marie.

J'espérais ainsi obtenir le pyrazol correspondant de formule

$$\begin{array}{c} CH(CH^3) - COO\,C^2H^5 \\ | \\ CH^3 - C - C = C - CH^3 \\ \| \quad\quad | \\ Az \text{———} Az - C^6H^5 \end{array}$$

mais après refroidissement l'addition d'eau précipite une huile rouge qu'il a été impossible de purifier. Cette huile n'a pas cristallisé et se décompose à la distillation.

ACIDE 1-PHÉNYL-3-5-DIMÉTHYLPYRAZOL-4-MÉTHYLACÉTIQUE.

J'ai alors saponifié 15^g de cette huile par la potasse alcoolique; après avoir chauffé 1 heure au bain-marie, distillé l'alcool, traité par l'eau et épuisé au moyen de l'éther, j'ai acidulé par l'acide acétique et de nouveau épuisé au moyen de l'éther. Au bout de quelques jours, le produit obtenu s'est solidifié. Il est très soluble dans l'alcool, surtout à l'ébullition, et assez soluble dans l'éther bouillant. Il est fortement imprégné d'une matière rougeâtre dont on ne peut le débarrasser qu'après plusieurs cristallisations. Je l'ai d'abord fait recristalliser dans l'alcool étendu, puis dans l'éther. Il fond alors à 129°-130°.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1971; CO^2, 0,4995; H^2O, 0,1203.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2306; volume d'Az, 22$^{cm^3}$,6; pression, 757^{mm},3; température, 14°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.
C...............	69,11	68,85
H...............	6,78	6,59
Az..............	11,44	11,47

Ces nombres correspondent à la formule de l'acide 1-phé-

nyl-3-5-diméthylpyrazol-4-méthylacétique.

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad CH(CH^3)-CO\,OH \\
\qquad\quad | \\
CH^3-C-C=C-CH^3 \\
\| \qquad\quad | \\
Az\text{———}Az-C^6H^5
\end{array}
$$

qui résulte de la saponification de l'éther obtenu par l'action de 1^{mol} de phénylhydrazine sur le ββ-diacétyl-α-méthylpropionate d'éthyle avec élimination de 2^{mol} d'eau.

ACTION DE LA SEMI-CARBAZIDE.

2^{mol} de semi-carbazide se combinent à 1^{mol} d'éther α-méthyl-β-β-diacétylpropionate d'éthyle pour donner une disemi-carbazone.

4^g d'éther méthyldiacétylpropionique dissous dans l'alcool ont été additionnés d'une solution aqueuse de $4^g,5$ de chlorhydrate de semi-carbazide et 6^g d'acétate de soude. Au bout de 24 heures se dépose un précipité blanc cristallin qu'on essore à la trompe, qu'on lave à l'eau et à l'éther et qu'on sèche. Ce précipité fond à 203°-205° et donne à l'analyse des nombres qui correspondent au composé $C^{12}H^{22}O^4Az^6+0,5\,H^2O$.

I. Substance, 0,2154; CO^2, 0,3520; H^2O, 0,1451.

II. Substance, 0,1849; CO^2, 0,3044; H^2O, 0,1236.

Soit en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^4Az^6+0,5H^2O$.
C.......	44,86	44,89	44,58
H.......	7,49	7,42	7,12

Dosage d'azote. — Substance, 0,1653; pression, 759^{mm}; volume, 35^{cm^3}; température, 11°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^4Az^6+0,5H^2O$.
Az.................	25,56	26,00

Ce composé est insoluble dans tous les solvants habi-

tuels, sauf dans l'acide acétique et l'éther acétique. Les résultats des analyses précédentes laissant un peu à désirer, j'ai fait une nouvelle cristallisation dans l'éther acétique bouillant. On obtient par refroidissement de petits cristaux incolores fondant à 207°-208° au bloc Maquenne.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2207; CO^2, 0,3839; H^2O, 0,1500.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2246; pression, $767^{mm},7$; volume, $43^{cm^3},5$; température, 7°,5.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^4Az^6 + 0,5\,CH^3 - COOC^2H^5$.
C...........	47,37	46,93
H...........	7,45	7,26
Az..........	23,57	23,46

La formule du composé obtenu avec la semi-carbazide est donc

$$\begin{array}{ccccc} & & CH(CH^3)-COOC^2H^5 & & \\ & & | & & \\ & CH^3-C- & CH & -C-CH^3 & \\ & \| & & \| & \\ AzH^2-CO-AzH-Az & & & Az-AzH-CO-AzH^2 & \end{array} + 0,5\,CH^3-COOC^2H$$

c'est la disemi-carbazone de l'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle.

Contrairement à ce que nous avons vu pour l'éther ββ-diacétylpropionique, ce composé est le seul qui se forme dans l'action de la semi-carbazide, même lorsqu'on opère avec un excès d'éther.

J'ai essayé en effet de préparer le 3-5-diméthylpyrazol-4-méthyléthanoate d'éthyle-1-carbonamide en traitant 1^{mol} d'éther par 1^{mol} de semi-carbazide, mais le produit obtenu fond à 203°-205° et correspond, par conséquent, encore à la disemi-carbazone décrite ci-dessus.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

L'hydroxylamine fournit à la fois l'oxazol et la *dioxime*.

20g d'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle sont dissous dans l'alcool. On ajoute 10g (quantité théorique pour l'oxazol, 6g,7) de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans le moins d'eau possible, et peu à peu 9g,8 de carbonate de K. On a chauffé 8 heures au bain-marie jusqu'à ce que le perchlorure de fer cesse de donner la coloration rouge des β-dicétones.

Après refroidissement, on a distillé l'alcool au bain-marie dans le vide, puis traité par l'eau, épuisé avec de l'éther. Par évaporation de ce dernier, on obtient un liquide rouge assez épais qui commence bientôt à cristalliser.

3-5-DIMÉTHYL-OXAZOL-4-MÉTHYLÉTHANOATE D'ÉTHYLE.

La partie cristallisée qui constitue la dioxime est séparée à la trompe et le liquide ainsi obtenu est distillé dans le vide. Il bout à 143°-145° sous 21mm, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'analyse et le dosage d'azote assignent à ce corps la formule $C^{10}H^{15}AzO^3$ ou bien

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH(CH^3)-COOC^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ CH^3-C-C=C-CH^3 \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ \quad Az\text{———}O \end{array}$$

3-5-diméthyl-1-2-oxazol-4-méthyléthanoate d'éthyle.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2335; CO^2, 0,5212; H^2O, 0,1674.

Dosage d'azote. — Substance, 0,5258; pression, 755mm,4; volume, 32cm³,8; température, 12°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}O^3Az$.
C	60,87	60,91
H	7,96	7,61
Az	7,32	7,10

ACIDE 3-5-DIMÉTHYL-1-2-OXAZOL-4-MÉTHYLÉTHANOÏQUE.

Cet oxazol est facilement saponifié par une lessive de soude, concentrée à froid. On laisse reposer pendant 48 heures, on épuise avec de l'éther pour enlever l'oxazol qui peut rester, puis on acidule par de l'HCl étendu et l'on épuise de nouveau la liqueur au moyen de l'éther. Ce dernier laisse par évaporation un corps cristallisé incolore fondant à 106°, ayant une réaction acide au tournesol, assez soluble dans l'eau à chaud, peu à froid, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa formule est

$$\begin{array}{c} \qquad\quad CH(CH^3)-COOH \\ \qquad\quad | \\ CH^3-C-C=C-CH^3 \\ \quad \| \qquad\quad | \\ \quad Az \text{———} O. \end{array}$$

ainsi que le montrent les dosages de carbone, hydrogène et azote.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2421; CO^2, 0,5062; H^2O, 0,1439;

Dosage d'azote. — Substance, 0,4448; pression, 764^{mm},4; volume, 30^{cm^3},2; température, 10°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{11}O^3Az$.
C	57,02	56,80
H	6,60	6,50
Az	8,14	8,28

SEL DE CUIVRE.

L'acide est dissous dans l'eau tiède et neutralisé par du carbonate de soude. On a soin de laisser la liqueur faiblement acide. On ajoute de l'acétate de cuivre; il se forme aussitôt un précipité vert clair très abondant qu'on lave à l'eau et à l'éther. Ce précipité fond à 154°-155° au bloc

Maquenne. Il est insoluble dans l'eau, même à chaud, insoluble dans l'alcool et a pour composition $(C^8H^{10}AzO^3)^2Cu$.

Le dosage du cuivre donne les résultats suivants : Substance, 0,4840; CuO, 0,0964.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^8H^{10}AzO^3)^2Cu$.
Cu	15,85	15,79

DIOXIME.

Le produit cristallisé obtenu dans l'action de l'hydroxylamine sur l'α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle et séparé de l'oxazol par essorage à la trompe est soluble dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise en fines aiguilles fondant à 133°.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,3316; CO^2, 0,6370; H^2O, 0,2389.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3372; pression, 768mm,8; volume, 35cm³,2; température, 11°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O^4Az^2$.
C	52,39	52,17
H	8,00	7,83
Az	12,53	12,17

L'analyse et le dosage d'azote montrent qu'il est constitué par la dioxime de l'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionique de formule

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH(CH^3)-COOC^2H^5} \\ | \\ \mathrm{CH^3-\underset{\underset{AzOH}{\|}}{C}-CH-\underset{\underset{AzOH.}{\|}}{C}-CH^3} \end{array}$$

Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, surtout à l'ébullition, le benzène, l'acétone, insoluble dans l'eau froide, un

peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'éther de pétrole. Elle ne colore pas en solution alcoolique le perchlorure de fer.

$$\text{DÉRIVÉ}\ldots\ldots\quad \begin{array}{c} \qquad\qquad CH(CH^3)-CO\diagdown \\ CH^3-\underset{\underset{AzOH}{\Vert}}{C}-CH-\underset{\underset{Az\,---}{\Vert}}{C}-CH^3 \quad \rangle O. \end{array}$$

Dans la préparation de la dioxime $C^{10}H^{18}O^4Az^2$ ci-dessus, que l'on peut obtenir directement en traitant l'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionate d'éthyle (15^g) dissous dans l'alcool par un grand excès (15^g) de chlorhydrate d'hydroxylamine et $14^g,8$ de CO^3K^2, si l'on chauffe longtemps à l'ébullition (24 heures environ), après distillation de l'alcool sous pression réduite il se forme encore deux couches, l'une huileuse qui surnage, et l'autre aqueuse. Si l'on veut épuiser avec de l'éther, l'éther dissout la partie supérieure, mais immédiatement se forme un précipité cristallisé en aiguilles, très peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau. Ces aiguilles fondent à 202°-204°.

Après cristallisation dans l'alcool bouillant, elles fournissent à l'analyse des nombres qui correspondent au dérivé $C^8H^{12}O^3Az^2$ formé par départ de 1^{mol} d'alcool dans la dioxime ci-dessus, suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}Az^2O^4 = C^8H^{12}Az^2O^3 + C^2H^5OH.$$

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,3462; CO^2, 0,6667; H^2O, 0,2052.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2283; pression, $773^{mm},5$; volume, $27^{cm^3},5$; température, 12°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}Az^2O^3$.
C	52,52	52,17
H	6,60	6,52
Az	15,04	15,21

CHAPITRE III.

ACTION DES ÉTHERS β-CHLOROPROPIONIQUES SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

Les éthers β-chloropropioniques réagissent sur l'acétylacétone sodée dans les mêmes conditions que les éthers précédents. J'étudierai d'abord l'action du β-chloropropionate de méthyle, puis celle de l'éther éthylique, en développant particulièrement les propriétés du composé obtenu avec ce dernier éther.

I. — Action du β-chloropropionate de méthyle.

25^g d'acétylacétonate de sodium sont additionnés de 25^g de β-chloropropionate de méthyle et mélangés intimement dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On chauffe au bain d'huile à 110°-120°. Le mélange, d'abord consistant, devient de plus en plus liquide. Au bout de 5 heures, la réaction est terminée. Il convient de ne pas chauffer trop fortement, l'éther β-chloropropionique se décomposant partiellement sous l'action de la chaleur en donnant de l'éther acrylique.

γγ-DIACÉTYLBUTYRATE DE MÉTHYLE.

Le contenu du ballon est versé dans de l'eau. Il se précipite une huile rougeâtre qu'on extrait au moyen de l'éther. On sèche sur le sulfate de soude anhydre, on distille l'éther et le résidu obtenu est fractionné sous pression réduite. Avant 100°, sous 14^{mm}, passe une première portion formée d'acétylacétone, d'éther β-chloropropionique et d'éther acrylique. Cette portion est d'ailleurs relativement faible. Le thermomètre monte rapidement à 145°, et de 145° à 155°, sous 14^{mm}, passe une huile jaune clair qui, soumise à une nouvelle rectification, bout à 160°-161° sous 24^{mm} et 153°-155° sous 19^{mm}. La quantité d'éther obtenue est égale à celle de l'acétylacétone employée.

Soumise à l'analyse, cette huile fournit les nombres suivants :

Substance, 0,3530; CO^2, 0,7533; H^2O, 0,2467.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{14}O^4$.
C	58,19	58,06
H	7,76	7,53

La détermination du poids moléculaire a été effectuée par la méthode cryoscopique :

Poids de substance	1g,4930
Poids de benzène	50g,27
Point de congélation du benzène...	5°,73
Point de congélation du mélange...	4°,93
Abaissement du point de congélation.	0°,80

Poids moléculaire. — Trouvé, 182; calculé pour $C^9H^{14}O^4$, 186.

Ce composé $C^9H^{14}O^4$ constitue le *γγ-diacétylbutyrate de méthyle* formé d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CH\,Na + CH^2Cl - CH^2 - CO\,OCH^3$$

$$= Na\,Cl + \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CH - CH^2 - CH^2 - CO\,OCH^3.$$

C'est un liquide légèrement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions. Il bout à 160°-161° sous 24mm. Sa solution alcoolique colore en rouge intense le perchlorure de fer. Le carbonate de soude en solution même étendue le dissout facilement.

Densité. — Poids de substance à 0°, 2g,1177; poids du même volume d'eau à 0°, 1g,8967; trouvé $D_0^0 = 1,116$.

DÉRIVÉ CUIVRIQUE.

Le γγ-diacétylbutyrate de méthyle est dissous dans l'alcool et traité par une solution aqueuse concentrée d'acétate de cuivre. On obtient ainsi un précipité ver-

dâtre qui est lavé à l'éther à plusieurs reprises et dissous dans le chloroforme qu'il colore en vert foncé. Il se dépose un produit soyeux verdâtre qui est lavé de nouveau à l'éther et devient alors gris clair. Il fond à 220° au bloc Maquenne. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, très soluble dans le chloroforme.

Dosage du cuivre. — Substance, 1g,0691; CuO, 0g,1920.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^9H^{13}O^4)^2Cu$.
Cu.................	14,32	14,54

II. — **Action du β-chloropropionate d'éthyle.**

γγ-DIACÉTYLBUTYRATE D'ÉTHYLE.

Le β-chloropropionate d'éthyle réagit, comme l'éther méthylique, sur l'acétylacétone sodée. En opérant comme avec ce dernier éther, on obtient finalement un liquide passant à 130°-170° sous 30mm. Un nouveau fractionnement dans le vide fournit un produit passant à 154°-155° sous 15mm. Le rendement est aussi satisfaisant que dans les cas étudiés précédemment.

La portion 154°-155°, sous 15mm, soumise à l'analyse, conduit aux résultats suivants :

Substance, 0,2066; CO^2, 0,4542; H^2O, 0,1550.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$.
C..................	59,95	60,00
H..................	8,38	8,00

Ces nombres correspondent bien à l'éther éthylique de l'acide γγ-diacétylbutyrique de formule

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>CH-CH^2-CH^2-COOC^2H^5.$$

La constitution β-dicétonique de cet éther se trouve

établie par l'étude, que nous allons poursuivre, des différents composés qu'il est susceptible de fournir.

C'est un liquide presque incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les principaux solvants organiques. Il bout à 154°-155° sous 15mm. Sa solution alcoolique colore le perchlorure de fer et donne un dérivé cuivrique avec l'acétate de cuivre.

Densité. — Poids de substance à 0°, 2g,0593; poids du même volume d'eau à 0°, 1g,8967; trouvé $D_0^0 = 1,086$.

DÉRIVÉ CUIVRIQUE.

Le dérivé cuivrique se dépose au bout de quelques heures sous forme d'un abondant précipité gris qu'on essore, qu'on purifie par des lavages à l'éther et qu'on sèche à 100°.

Le dosage du cuivre a fourni des nombres qui concordent avec la formule $(C^{10}H^{15}O^{4})^2Cu$.

Substance, 0,2753; CuO, 0,0469.

Soit en centièmes:

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^{15}O^{3})^2Cu$.
Cu	13,58	13,66

Ce dérivé, très soyeux et excessivement léger, est insolule dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, et fond à 209° en 1 seconde au bloc Maquenne en se décomposant.

SAPONIFICATION DE L'ÉTHER γγ-DIACÉTYLBUTYRIQUE.

Le γγ-diacétylbutyrate d'éthyle se décompose sous l'influence des alcalis, dans les mêmes conditions que le ββ-diacétylpropionate, en fournissant de l'acide acétique et de l'acide γ-acétylbutyrique.

ACIDE γ-ACÉTYLBUTYRIQUE.

20g d'éther diacétylbutyrique ont été traités par 15g de potasse en solution alcoolique. Le mélange s'échauffe fortement. On achève la saponification en chauffant 1 heure

environ au bain-marie. On distille l'alcool, on traite par l'eau, puis par l'éther. On acidule par l'acide chlorhydrique et l'on extrait avec de l'éther le produit qui est mis en liberté. L'éther abandonne un liquide qui, soumis à la distillation dans le vide, fournit d'abord de l'*acide acétique*. Le thermomètre monte ensuite très rapidement jusqu'à 170° sous 60^{mm} et l'on recueille une fraction de 175°-190°. Une nouvelle distillation fixe le point d'ébullition à 187° sous 60^{mm}.

Par analogie avec ce qui se passe dans le cas des éthers précédemment étudiés, l'éther $\gamma\gamma$-diacétylbutyrique doit se décomposer en acide acétique et acide γ-acétylbutyrique. L'acide acétique a en effet été caractérisé par son point d'ébullition et la formation d'éther acétique.

Quant au liquide bouillant à 187° sous 60^{mm}, il se solidifie quand on le refroidit au moyen de chlorure de méthyle, et fond alors à 13°. Il absorbe l'humidité de l'air et fournit des cristaux fusibles à 36°.

Semi-carbazone.

3^g de ce composé dissous dans l'eau ont été traités par une solution de $2^g,6$ de chlorhydrate de semi-carbazide et 4^g d'acétate de soude. On obtient immédiatement un abondant précipité qui, après une cristallisation dans l'alcool bouillant, fond à 180° et fournit à l'analyse les résultats suivants :

Dosage d'azote. — Substance, 0,2068; volume d'Az, $36^{cm^3},5$; température, 14°; pression, $755^{mm},9$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour ($C^7H^{13}O^3Az^3 + H^2O$).
Az..............	20,56	20,48 pour 100

Cette semi-carbazone $C^7H^{13}O^3Az^3$ est identique à celle qui a été obtenue par Vorlaender [1] avec l'acide γ-acétyl-

(1) VORLAENDER, *Lieb. Ann.*, t. CCXCIV, p. 269.

butyrique, qui fond vers 180° avec H^2O et à 165° quand elle a été chauffée lentement.

Le composé, par conséquent, qui prend naissance par l'action des alcalis sur le γγ-diacétylbutyrate d'éthyle, se trouve donc identifié par ses constantes physiques et sa semi-carbazone avec l'acide γ-acétylbutyrique préparé par Fittig et Wolf ([1]) au moyen de l'éther acétylglutarique.

Avec 20g d'éther, j'ai obtenu 15g d'acide acétylbutyrique, ce qui indique que le rendement est presque théorique.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM.

L'iodure de méthyle réagit sur le γγ-diacétylbutyrate d'éthyle, mais, au lieu de fournir le composé γγ-diacétyl-γ-méthylbutyrate d'éthyle, on obtient, par analogie avec ce qui se passe avec le ββ-diacétylpropionate, le γ-acétyl-γ-méthylbutyrate d'éthyle, par suite du départ d'un des groupements $CH^3 - CO$.

ÉTHER γ-ACÉTYL-γ-MÉTHYLBUTYRIQUE.

20g d'éther γγ-diacétylbutyrique ont été traités par 2g,3 de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu. On a ajouté immédiatement 25g d'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe assez fortement. On l'a fait bouillir pendant 4 heures au bain-marie dans un appareil à reflux. Après distillation de l'alcool, on a traité par l'eau, épuisé au moyen de l'éther. Ce dernier abandonne un liquide qui passe en majeure partie à 110°-120° sous 20mm. Le point d'ébullition obtenu après une seconde rectification est de 117°-118° sous 23mm.

L'analyse de ce composé a fourni les nombres suivants :

Substance, 0,2012 ; CO^2, 0,4604 ; H^2O, 0,1687.

([1]) Fittig et Wolf, *Lieb. Ann.*, t. CCXVI, p. 127.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{16}O^3$.
C..................	62,41	62,79
H..................	9,32	9,30

Ce composé n'est autre que l'éther γ-acétyl-γ-méthylbutyrate d'éthyle obtenu d'après l'équation :

$$\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}\!\!>CH-CH^2-CH^2-COOC^2H^5+CH^3I+C^2H^5ONa$$

$$=NaI+CH^3-COOC^2H^5+CH^3-CO-\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}H-CH^2-CH^2-COOC^2H^5.$$

Sa densité a été déterminée à 0°.

Poids de substance à 0°, $1^g,9035$; poids du même volume d'eau à 0°, $1^g,8967$.

Trouvé $D_0^0 = 1,004$.

Cet éther est une huile faiblement colorée en jaune. Il fournit par saponification l'acide correspondant

$$CH^3-CO-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-COOH.$$

ACIDE γ-ACÉTYL-γ-MÉTHYLBUTYRIQUE.

10^g d'éther ont été saponifiés par 4^g de KOH dissous dans l'alcool ; on a chauffé le mélange 2 heures au bain-marie. On obtient finalement un liquide qui bout à 168°-169° sous 22^{mm} et fournit à l'analyse les nombres suivants :

Substance, 0,3370 ; CO^2, 0,7151 ; H^2O, 0,2442.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{12}O^3$.
C..................	57,87	58,33
H..................	8,05	8,33

Les nombres ainsi obtenus pour la teneur en carbone et hydrogène sont un peu faibles, résultat qui provient de l'impossibilité d'éliminer par distillation fractionnée les

traces d'acide γ-acétylbutyrique qui se produisent inévitablement dans cette réaction.

La densité a été déterminée à 0°.

Poids de substance à 0°, $0^g,4496$; poids du même volume d'eau à 0°, $0^g,4034$.

Trouvé $D_0^0 = 1,114$.

Semi-carbazone.

La semi-carbazone de cet acide se produit aussi facilement que celle de l'acide γ-acétylbutyrique; mais, comme l'acide qui lui donne naissance, il m'a été impossible de l'obtenir absolument pure; aussi la teneur en carbone de ce composé est-elle encore un peu faible.

Analyse. — Substance, 0,1135; CO^2, 0,1950; H^2O, 0,0765.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{15}Az^3O^3$.
C....................	46,85	47,76
H....................	7,49	7,46

Cette semi-carbazone est soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther acétique, à chaud surtout; elle devient pâteuse vers 152° et n'est complètement fondue qu'à 158°.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE
SUR LE γγ-DIACÉTYLBUTYRATE D'ÉTHYLE.

10^g d'éther diacétylbutyrique dissous dans l'alcool ont été traités par $7^g,2$ de chlorhydrate de phénylhydrazine et 10^g d'acétate de soude dissous dans le moins d'eau possible. On ajoute de l'alcool jusqu'à complète dissolution et l'on chauffe au bain-marie 30 minutes environ. On précipite par l'eau et l'on obtient une huile rouge sirupeuse qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans l'éther. Cette huile ne cristallisant pas au bout de plusieurs jours, je l'ai saponifiée.

ACIDE 1-PHÉNYL-3-5-DIMÉTHYLPYRAZOL-4-PROPIONIQUE.

10g de ce produit ont été additionnés de 3g de KOH dissous dans l'alcool. Après avoir chauffé 2 heures au bain-marie, on a distillé l'alcool sous pression réduite, traité par l'eau, épuisé avec de l'éther, acidulé par l'acide acétique, épuisé de nouveau à l'éther, qui abandonne par évaporation des cristaux fortement colorés en rouge. On les purifie en les faisant cristalliser une seconde fois dans l'alcool étendu bouillant. Ils se présentent en fines aiguilles incolores fondant à 134°-135°.

Ils sont insolubles dans l'eau, dans l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à l'ébullition. Soumis à l'analyse, ils fournissent des résultats qui concordent avec la formule de l'acide 1-phényl-3-5-diméthylpyrazol-4-propionique :

$$\begin{array}{c} CH^2-CH^2-COOH \\ | \\ CH^3-C-C=C-CH^3. \\ \| \qquad | \\ Az —— Az-C^6H^5 \end{array}$$

Dosages du carbone et de l'hydrogène. — Substance, 0,1887; CO^2, 0,4772; H^2O, 0,1072.

Dosage de l'azote. — Substance, 0,2644; volume d'Az, 25cm³,8; température, 13°; pression, 760mm,4.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.
C	69,01	68,85
H	6,31	6,59
Az	11,48	11,41

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

Suivant les proportions d'hydroxylamine employées, nous obtenons dans le cas de l'éther γγ-diacétylbutyrique, comme pour les éthers précédents, soit l'oxazol, soit la dioxime correspondants.

3-5-DIMÉTHYLOXAZOL-4-PROPIONATE D'ÉTHYLE.

15g d'éther diacétylbutyrique ont été dissous dans l'alcool et additionnés d'une solution aqueuse concentrée de 5g,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis de 5g,5 de carbonate de potasse. Après avoir chauffé 12 heures au bain-marie, puis distillé l'alcool, on obtient une huile qui surnage la partie aqueuse et qui, extraite au moyen de l'éther, bout à 157°-158° sous 23mm. La portion qui reste dans le ballon cristallise; elle n'est autre que la dioxime.

L'analyse de ce composé montre bien qu'il correspond au 3-5 diméthyloxazol-4-propionate d'éthyle

```
            CH²— CH²— COOC²H⁵
             |
CH³— C — C = C — CH³.
     ||       |
     Az ——— O
```

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2713; CO^2, 0,6030; H^2O, 0,1882.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3424; volume d'Az, 22cm³; température, 14°; pression, 750mm,5.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}O^3Az$.
C	60,62	60,91
H	7,70	7,61
Az	7,46	7,10

ACIDE 3-5-DIMÉTHYLOXAZOL-4-PROPIONIQUE.

10g de l'oxazol précédent ont été saponifiés par 10g de lessive de soude. Après avoir chauffé 4 heures au bain-marie, puis traité par l'eau et épuisé avec de l'éther, on acidule par l'HCl. Il se produit un précipité cristallin qui, après dissolution dans l'éther bouillant, fournit des cristaux fondant à 109°-110°. Ces cristaux constituent l'acide 3-5-diméthyloxazol-4-propionique $C^8H^{11}O^3Az$. Cet acide est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool

bouillant, assez soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1877; CO^2, 0,3920; H^2O, 0,1182.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2363; volume d'Az, 17^{cm^3},4; température, 12°; pression, 758^{mm},8.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8 H^{11} Az O^3$.
C	56,98	56,80
H	6,99	6,50
Az	8,66	8,28

DIOXIME.

10^g d'éther γγ-diacétylbutyrique ont été traités en solution alcoolique par un excès (10^g) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 9^g,9 de CO^3K^2. On a chauffé 3 heures au bain-marie.

Le produit obtenu après distillation de l'alcool, traitement par l'eau, extraction par l'éther, cristallise en petits prismes incolores fondant à 108°-110°, solubles dans l'éther et l'alcool, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1936; CO^2, 0,3728; H^2O, 0,1362.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2587; volume d'Az, 26^{cm^3},3; température, 13°; pression, 761^{mm},5.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10} H^{18} Az^2 O^4$.
C	52,51	52,17
H	7,81	7,83
Az	12,04	12,17

La formule de ce composé est donc celle de la dioxime de l'éther γγ-diacétylbutyrate d'éthyle :

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\quad CH^2 - CH^2 - COO\,C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH^3 - C(AzOH) - CH - C(AzOH) - CH^3. \end{array}$$

ACTION DE LA SEMI-CARBAZIDE.

Le γγ-diacétylbutyrate d'éthyle réagit avec la semi-carbazide, mais il ne fournit qu'un dérivé, le pyrazolcarbonamide correspondant, malgré un grand excès de semi-carbazide.

2g d'éther ont été dissous dans l'alcool et additionnés de 2g,25 de chlorhydrate de semi-carbazide et 4g d'acétate de soude dissous dans le moins d'eau possible. Le mélange se trouble peu à peu.

La précipitation est complète au bout de 24 heures. On essore le précipité cristallin formé, on le lave à l'eau, on le sèche, puis on le fait cristalliser dans l'éther acétique. Il est insoluble dans l'éther et l'alcool. Il fond à 114°-115°.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1843; CO^2, 0,3749; H^2O, 0,1206.

Dosage d'azote. — Substance, 0,1786; volume d'Az, 27$^{cm^3}$; température, 14°; pression, 752^{mm}.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{17}Az^3O^3$.
C	55,47	55,23
H	7,27	7,11
Az	17,79	17,57

Ces nombres correspondent à la formule du 3-5-diméthylpyrazol-4-propionate d'éthyle-1-carbonamide

```
              CH² — CH² — COO C² H⁵
               |
CH³ — C ——— C = C — CH³
      ||        |
      Az ——————— Az — CO Az H²
```

formé par la condensation d'une seule molécule de semicarbazide avec 1^{mol} d'éther et élimination de 2^{mol} d'eau. *C'est le seul composé qui se produise dans cette réaction.*

CHAPITRE IV.

ACTION DE L'ÉTHER BROMOISOBUTYRIQUE SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

M. Barthe (¹) et MM. Bischoff et de Kuhlberg (²) ont montré que l'éther bromoisobutyrique réagit facilement sur l'éther cyanacétique d'une part, et sur l'éther malonique sodé d'autre part. Il n'en est plus de même avec l'éther acétylacétique sodé, et M. Tate (³), qui a tenté cette condensation, n'a obtenu aucun résultat.

J'ai essayé de faire agir cet éther bromoisobutyrique sur l'acétylacétone sodée, et j'ai constaté que cette dernière se comporte comme l'éther acétylacétique.

Si l'on chauffe, en effet, au bain d'huile, comme pour les éthers étudiés précédemment, 25^g d'acétylacétonate de Na et 50^g (un excès) d'éther bromoisobutyrique, à 120°-130°, la réaction reste toujours alcaline au tournesol, même après avoir chauffé pendant 24 heures. On retrouve l'acétylacétone et l'éther bromoisobutyrique employés.

J'ai alors opéré en tubes scellés que j'ai chauffés à 160°-170° pendant 6 heures. Le produit obtenu a été extrait avec de l'éther et fournit, après distillation dans le vide, une petite quantité d'huile jaunâtre passant de 110° à 150° sous 25^{mm}. Cette huile, fractionnée dans le vide, permet de séparer une fraction passant à 156°-158° sous 50^{mm}. Soumise à l'analyse, elle fournit les résultats suivants :

I. Substance, 0,1969; CO^2, 0,4735; H^2O, 0,1494.

II. Substance, 0,1567; CO^2, 0,3734; H^2O, 0,1193.

(¹) BARTHE, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1268.

(²) BISCHOFF et KUHLBERG, *Ber. d. D. Ges.*, 1re série, t. XXIII, 1890, p. 634.

(³) TATE, *Inaugural Dissertation*. Würzbourg, 1880.

Soit en centièmes :

	I.	II.
C..................	65,58	64,98
H..................	8,43	8,45

Ces nombres diffèrent beaucoup de ceux qui correspondent au produit cherché

$$(CH^3 - CO)^2 - CH - C(CH^3)^2 - CO\,OC^2H^5$$

qui aurait la teneur suivante en carbone et hydrogène :

Carbone, 61,68; hydrogène, 8,41 pour 100.

La petite quantité de produit formé dans cette réaction ne m'a pas permis d'en poursuivre l'étude.

SECONDE PARTIE.

ACTION DE CÉTONES MONOHALOGÉNÉES SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

CHAPITRE I.

Action de la monochloracétone sur l'acétylacétone sodée.

M. Magnanini ([1]) a montré que la bromacétone peut réagir sur le dérivé sodé de l'acétylacétone en solution alcoolique; mais le produit qu'il a obtenu n'a pu être ni purifié ni analysé; c'est « une huile colorée en rouge, très dense, qui ne se solidifie pas et ne se distille pas sans décomposition. La distillation s'accomplit avec élimination d'eau et une profonde décomposition; le liquide huileux passe dans un intervalle de 150° à 250°, et il reste dans le ballon une grande quantité de substance carbonisée ». Cet auteur s'est borné à faire réagir l'ammoniaque concentrée sur l'huile obtenue ou le produit de distillation de cette huile en tubes scellés à 180° pendant 2 à 3 heures et a obtenu ainsi le composé $C^8H^{11}AzO$,

([1]) Magnanini, *Gaz. chim. Ital.*, 23e série, t. I, p. 462.

ACIDE 1-PHÉNYL-3-5-DIMÉTHYLPYRAZOL-4-PROPIONIQUE.

10g de ce produit ont été additionnés de 3g de KOH dissous dans l'alcool. Après avoir chauffé 2 heures au bain-marie, on a distillé l'alcool sous pression réduite, traité par l'eau, épuisé avec de l'éther, acidulé par l'acide acétique, épuisé de nouveau à l'éther, qui abandonne par évaporation des cristaux fortement colorés en rouge. On les purifie en les faisant cristalliser une seconde fois dans l'alcool étendu bouillant. Ils se présentent en fines aiguilles incolores fondant à 134°-135°.

Ils sont insolubles dans l'eau, dans l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à l'ébullition. Soumis à l'analyse, ils fournissent des résultats qui concordent avec la formule de l'acide 1-phényl-3-5-diméthylpyrazol-4-propionique :

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad CH^2 - CH^2 - COOH \\
\qquad\quad | \\
CH^3 - C - C = C - CH^3. \\
\| \qquad\quad | \\
Az \text{———} Az - C^6H^5
\end{array}
$$

Dosages du carbone et de l'hydrogène. — Substance, 0,1887; CO^2, 0,4772; H^2O, 0,1072.

Dosage de l'azote. — Substance, 0,2644; volume d'Az, 25cm³,8; température, 13°; pression, 760mm,4.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.
C	69,01	68,85
H	6,31	6,59
Az	11,48	11,41

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

Suivant les proportions d'hydroxylamine employées, nous obtenons dans le cas de l'éther γγ-diacétylbutyrique, comme pour les éthers précédents, soit l'oxazol, soit la dioxime correspondants.

Soit en centièmes :

	I.	II.
C..................	65,58	64,98
H..................	8,43	8,45

Ces nombres diffèrent beaucoup de ceux qui correspondent au produit cherché

$$(CH^3-CO)^2-CH-C(CH^3)^2-COOC^2H^5$$

qui aurait la teneur suivante en carbone et hydrogène :

Carbone, 61,68; hydrogène, 8,41 pour 100.

La petite quantité de produit formé dans cette réaction ne m'a pas permis d'en poursuivre l'étude.

SECONDE PARTIE.

ACTION DE CÉTONES MONOHALOGÉNÉES SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

CHAPITRE I.

Action de la monochloracétone sur l'acétylacétone sodée.

M. Magnanini ([1]) a montré que la bromacétone peut réagir sur le dérivé sodé de l'acétylacétone en solution alcoolique; mais le produit qu'il a obtenu n'a pu être ni purifié ni analysé; c'est « une huile colorée en rouge, très dense, qui ne se solidifie pas et ne se distille pas sans décomposition. La distillation s'accomplit avec élimination d'eau et une profonde décomposition; le liquide huileux passe dans un intervalle de 150° à 250°, et il reste dans le ballon une grande quantité de substance carbonisée ». Cet auteur s'est borné à faire réagir l'ammoniaque concentrée sur l'huile obtenue ou le produit de distillation de cette huile en tubes scellés à 180° pendant 2 à 3 heures et a obtenu ainsi le composé $C^8H^{11}AzO$,

---

([1]) MAGNANINI, *Gaz. chim. Ital.*, 23e série, t. I, p. 462.

bouillant, assez soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1877; CO^2, 0,3920; H^2O, 0,1182.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2363; volume d'Az, 17^{cm^3},4; température, 12°; pression, 758^{mm},8.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{11}AzO^3$.
C	56,98	56,80
H	6,99	6,50
Az	8,66	8,28

DIOXIME.

10^g d'éther γγ-diacétylbutyrique ont été traités en solution alcoolique par un excès (10^g) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 9^g,9 de CO^3K^2. On a chauffé 3 heures au bain-marie.

Le produit obtenu après distillation de l'alcool, traitement par l'eau, extraction par l'éther, cristallise en petits prismes incolores fondant à 108°-110°, solubles dans l'éther et l'alcool, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1936; CO^2, 0,3728; H^2O, 0,1362.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2587; volume d'Az, 26^{cm^3},3; température, 13°; pression, 761^{mm},5.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}Az^2O^4$.
C	52,51	52,17
H	7,81	7,83
Az	12,04	12,17

La formule de ce composé est donc celle de la dioxime de l'éther γγ-diacétylbutyrate d'éthyle :

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH^2-CH^2-COOC^2H^5 \\ \qquad\qquad | \\ CH^3-C(AzOH)-CH-C(AzOH)-CH^3. \end{array}$$

Soit en centièmes :

	I.	II.
C..................	65,58	64,98
H..................	8,43	8,45

Ces nombres diffèrent beaucoup de ceux qui correspondent au produit cherché

$$(CH^3-CO)^2-CH-C(CH^3)^2-CO\,OC^2H^5$$

qui aurait la teneur suivante en carbone et hydrogène :

Carbone, 61,68; hydrogène, 8,41 pour 100.

La petite quantité de produit formé dans cette réaction ne m'a pas permis d'en poursuivre l'étude.

SECONDE PARTIE.

ACTION DE CÉTONES MONOHALOGÉNÉES SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

CHAPITRE I.

Action de la monochloracétone sur l'acétylacétone sodée.

M. Magnanini ([1]) a montré que la bromacétone peut réagir sur le dérivé sodé de l'acétylacétone en solution alcoolique; mais le produit qu'il a obtenu n'a pu être ni purifié ni analysé; c'est « une huile colorée en rouge, très dense, qui ne se solidifie pas et ne se distille pas sans décomposition. La distillation s'accomplit avec élimination d'eau et une profonde décomposition; le liquide huileux passe dans un intervalle de 150° à 250°, et il reste dans le ballon une grande quantité de substance carbonisée ». Cet auteur s'est borné à faire réagir l'ammoniaque concentrée sur l'huile obtenue ou le produit de distillation de cette huile en tubes scellés à 180° pendant 2 à 3 heures et a obtenu ainsi le composé $C^8H^{11}AzO$,

---

([1]) MAGNANINI, *Gaz. chim. Ital.*, 23ᵉ série, t. I, p. 462.

CHAPITRE IV.

ACTION DE L'ÉTHER BROMOISOBUTYRIQUE SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

M. Barthe ([1]) et MM. Bischoff et de Kuhlberg ([2]) ont montré que l'éther bromoisobutyrique réagit facilement sur l'éther cyanacétique d'une part, et sur l'éther malonique sodé d'autre part. Il n'en est plus de même avec l'éther acétylacétique sodé, et M. Tate ([3]), qui a tenté cette condensation, n'a obtenu aucun résultat.

J'ai essayé de faire agir cet éther bromoisobutyrique sur l'acétylacétone sodée, et j'ai constaté que cette dernière se comporte comme l'éther acétylacétique.

Si l'on chauffe, en effet, au bain d'huile, comme pour les éthers étudiés précédemment, 25^g d'acétylacétonate de Na et 50^g (un excès) d'éther bromoisobutyrique, à 120°-130°, la réaction reste toujours alcaline au tournesol, même après avoir chauffé pendant 24 heures. On retrouve l'acétylacétone et l'éther bromoisobutyrique employés.

J'ai alors opéré en tubes scellés que j'ai chauffés à 160°-170° pendant 6 heures. Le produit obtenu a été extrait avec de l'éther et fournit, après distillation dans le vide, une petite quantité d'huile jaunâtre passant de 110° à 150° sous 25^{mm}. Cette huile, fractionnée dans le vide, permet de séparer une fraction passant à 156°-158° sous 50^{mm}. Soumise à l'analyse, elle fournit les résultats suivants :

I. Substance, 0,1969; CO^2, 0,4735; H^2O, 0,1494.

II. Substance, 0,1567; CO^2, 0,3734; H^2O, 0,1193.

([1]) BARTHE, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1268.

([2]) BISCHOFF et KUHLBERG, *Ber. d. D. Ges.*, 1re série, t. XXIII, 1890, p. 634.

([3]) TATE, *Inaugural Dissertation*. Würzbourg, 1880.

Soit en centièmes :

	I.	II.
C..................	65,58	64,98
H..................	8,43	8,45

Ces nombres diffèrent beaucoup de ceux qui correspondent au produit cherché

$$(CH^3-CO)^2-CH-C(CH^3)^2-COOC^2H^5$$

qui aurait la teneur suivante en carbone et hydrogène :

Carbone, 61,68; hydrogène, 8,41 pour 100.

La petite quantité de produit formé dans cette réaction ne m'a pas permis d'en poursuivre l'étude.

SECONDE PARTIE.

ACTION DE CÉTONES MONOHALOGÉNÉES SUR L'ACÉTYLACÉTONE SODÉE.

CHAPITRE I.

Action de la monochloracétone sur l'acétylacétone sodée.

M. Magnanini (1) a montré que la bromacétone peut réagir sur le dérivé sodé de l'acétylacétone en solution alcoolique; mais le produit qu'il a obtenu n'a pu être ni purifié ni analysé; c'est « une huile colorée en rouge, très dense, qui ne se solidifie pas et ne se distille pas sans décomposition. La distillation s'accomplit avec élimination d'eau et une profonde décomposition; le liquide huileux passe dans un intervalle de 150° à 250°, et il reste dans le ballon une grande quantité de substance carbonisée ». Cet auteur s'est borné à faire réagir l'ammoniaque concentrée sur l'huile obtenue ou le produit de distillation de cette huile en tubes scellés à 180° pendant 2 à 3 heures et a obtenu ainsi le composé $C^8H^{11}AzO$,

---

(1) MAGNANINI, *Gaz. chim. Ital.*, 23e série, t. I, p. 462.

auquel il donne la formule d'un dérivé pyrrolique

$$\begin{array}{c} CH^3-CO-C\text{——}C-H \\ CH^3-\overset{\|}{C}\quad\overset{\|}{C}-CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ AzH \end{array}$$

mais avec un rendement très faible et production abondante de résines.

J'ai pensé que les mauvais résultats obtenus dans cette réaction devaient probablement être causés par l'emploi de la bromacétone, qui ne distille pas sans décomposition, même dans le vide, et ne peut d'ailleurs être obtenue à l'état pur.

C'est pour cela que je me suis adressé à la monochloracétone dont la préparation par le procédé de Fritzch [1] est beaucoup plus commode. De plus, en opérant en présence d'alcool, j'ai constaté la formation d'éther acétique, due très probablement à une décomposition du produit obtenu, analogue à celle qui a été indiquée par MM. Barbier et Leser au sujet de l'action de l'éther monochloracétique sur la méthylhepténone sodée [2]. J'ai alors suivi le mode opératoire que j'ai indiqué au sujet des éthers diacétylpropioniques et butyriques ci-dessus.

62^g d'acétylacétonate de sodium ont été additionnés de 100^g de monochloracétone. Le mélange s'échauffe peu à peu, suffisamment pour porter la monochloracétone à l'ébullition. On achève la réaction en chauffant quelques minutes au bain-marie. La liqueur est alors neutre au tournesol. Le tout a été versé dans de l'eau, puis épuisé au moyen de l'éther. Après distillation de l'éther, le résidu a été fractionné dans le vide. On a obtenu trois portions : *a*) de 60° à 100°, sous 45^{mm}, passe un mélange d'acétylacétone et de monochloracétone; *b*) de 100° à 120°, sous 45^{mm}, et *c*) de 120° à 160°, sous 45^{mm}.

---

(1) FRITZCH, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 313.

(2) BARBIER et LESER, *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 748.

DÉRIVÉ CUIVRIQUE.

La portion 100° à 120°, sous 45^{mm}, traitée par l'acétate de cuivre, fournit à peine quelques cristaux de dérivé cuivrique.

La portion 120°-160°, sous 45^{mm}, fournit, avec l'acétate de cuivre, un précipité beaucoup plus abondant qui a été lavé à l'eau, puis à l'éther jusqu'à ce que ce dernier passe incolore.

Dissous dans le chloroforme, il cristallise en aiguilles gris fer fondant à 267°-268°. Au-dessus de cette température, elles se décomposent avant de fondre et se volatilisent en partie.

Soumis à l'analyse, ce composé a fourni les résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,3226; CO^2, 0,5048; H^2O, 0,1735.

Dosage du cuivre. — Substance, 0,4478; CuO, 0,0954.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^8H^{11}O^3)^2Cu$.
C	51,13	51,47
H	6,97	6,90
Cu	16,73	16,88

Le composé étant volatil, le dosage du cuivre a été conduit d'après le mode opératoire employé par M. Bongert [1]. Le dérivé cuivrique a été additionné goutte à goutte d'acide nitrique étendu de dix fois son poids d'eau et chauffé au bain-marie pendant 2 heures. La solution, d'abord bleue, puis verte, brunit, s'épaissit et devient bientôt incandescente, mais il n'y a pas de projection. On a calciné alors comme d'habitude.

Les dosages du carbone, de l'hydrogène et du cuivre montrent bien que ce composé n'est autre que le dérivé

[1] Bongert, *Thèse de doctorat*. Nancy, 1901.

cuivrique de l'acétonylacétylacétone cherchée :

$$\begin{array}{l} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{array}\!\!>C-CH^2-CO-CH^3$$
$$>Cu$$
$$\begin{array}{l} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{array}\!\!>C-CH^2-CO-CH^3.$$

Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool froid, légèrement soluble dans l'alcool bouillant qu'il colore en vert, insoluble dans l'éther. Son meilleur solvant est le chloroforme, d'où il cristallise en belles aiguilles soyeuses.

ACÉTONYLACÉTYLACÉTONE.

Ce dérivé cuivrique est décomposé par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Le liquide est épuisé au moyen de l'éther, cette solution séchée et distillée au bain-marie.

Le produit obtenu est fractionné dans le vide et fournit une première portion de 90° à 120° sous 35^{mm}, et une deuxième de 120° à 156° sous 35^{mm}. Le thermomètre monte rapidement à partir de 120° et s'arrête à 156° sous 35^{mm}.

La portion qui passe à 156° sous 35^{mm} est à peu près incolore; soumise à l'analyse, elle a fourni les résultats suivants :

Substance, 0,2480; CO^2, 0,5631; H^2O, 0,1718.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}O^3$.
C..................	61,90	61,53
H..................	7,69	7,69

Ce liquide brunit à l'air et à la lumière. Il se décompose partiellement à la distillation.

ÉTUDE DE LA PORTION 95°-120° SOUS 35^{mm}.

La portion 95°-120° sous 35^{mm} ne se dissout pas dans le carbonate de soude; elle ne donne plus de sel de cuivre

avec l'acétate de cuivre. Elle est insoluble dans la soude, mais se dissout très facilement dans l'acide chlorhydrique; l'eau la précipite de cette solution.

Après l'avoir soumise à de nombreuses rectifications dans le vide, il m'a été impossible d'obtenir une portion à point d'ébullition constant.

Croyant me trouver en présence de l'*acétyldiméthylfurfurane* formé probablement par la décomposition, sous l'action de la chaleur, de l'acétonylacétylacétone, j'ai essayé d'en faire la semi-carbazone.

Traitée en effet par un excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, elle fournit un précipité coloré en jaune qu'on a filtré, lavé, séché, puis épuisé avec de l'éther bouillant. La partie insoluble dans l'éther a été dissoute dans l'alcool bouillant, qui fournit par refroidissement une poudre fine jaune fondant à 203-204°. Soumise à l'analyse, elle fournit les résultats suivants :

Substance, 0,1622; H^2O, 0,1017; CO^2, 0,3341.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}Az^3O^2$.
C..................	56,09	55,38
H..................	6,96	6,56

Toutes les tentatives effectuées soit sur la fraction précédente, 95° à 120° sous 35^{mm}, soit sur la fraction 100° à 120° sous 45^{mm}, qui n'a pas donné de précipité avec l'acétate de cuivre, pour obtenir l'acétyldiméthylfurfurane que je pensais résulter de la décomposition partielle de l'acétonylacétylacétone sous l'influence de la chaleur ou des acides, ou bien quelques-uns de ses dérivés, ne m'ont donné aucun résultat.

Je me suis alors adressé à une autre cétone monohalogénée, la bromacétophénone, qui fournit par condensation avec l'acétylacétone des composés plus stables.

CHAPITRE II.

Action de la bromacétophénone sur l'acétylacétone sodée.

La bromacétophénone $CH^2Br — CO — C^6H^5$ réagit sur l'acétylacétone sodée.

J'ai d'abord traité 20^g d'acétylacétone par $4^g,6$ de sodium dissous dans l'alcool absolu, puis ajouté 40^g de bromacétophénone Le mélange s'échauffe peu à peu et il se forme un précipité de bromure de sodium. Après avoir achevé la réaction en chauffant 1 heure au bain-marie, j'ai distillé l'alcool, traité le résidu par l'eau et épuisé au moyen de l'éther. Dans ces conditions, après évaporation du solvant, on obtient un liquide brun qui ne cristallise pas et se décompose à la distillation.

C'est encore le même produit que l'on obtient si l'on chauffe 25^g d'acétylacétonate de sodium avec une solution de 40^g de bromacétophénone dans l'éther anhydre, au bain-marie avec réfrigérant à reflux pendant une dizaine d'heures.

Ce liquide s'épaissit et noircit à l'air et pique fortement les yeux. J'ai attribué cette décomposition à la présence d'un excès de bromacétophénone non transformée, et, après plusieurs tâtonnements, je me suis arrêté, pour effectuer cette réaction et purifier le produit obtenu, au mode opératoire suivant :

PHÉNACYLACÉTYLACÉTONE.

A 40^g d'acétylacétone on ajoute $9^g,2$ de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu et ensuite 80^g de bromacétophénone. La réaction commence à froid, le mélange s'échauffe peu à peu. Il suffit de chauffer quelques minutes au bain-marie pour qu'elle devienne neutre au tournesol. Le bromure de sodium se dépose. Après refroidissement, on additionne le tout d'une solution concentrée d'acétate de cuivre. Il se forme un abondant précipité vert foncé

212° sous 50^{mm} et 187°-188° sous 20^{mm}, et se solidifie immédiatement. Il est soluble dans l'éther de pétrole bouillant, d'où il cristallise incolore. Il fond à 56°-57°.

Ce composé, analysé, a donné pour le carbone et l'hydrogène les nombres suivants :

Substance, 0,2381 ; CO^2, 0,6849 ; H^2O, 0,1339.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2$.
C	78,06	78,00
H	6,24	6,00

Ce composé peut être obtenu beaucoup plus rapidement et avec des rendements excellents (à peu près le rendement théorique) en soumettant simplement la phénacylacétylacétone à la distillation dans le vide. Cette dernière, en effet, se décompose sous l'action de la chaleur en perdant de l'eau et en donnant le composé $C^{13}H^{12}O^2$ qui distille. Il suffit d'une deuxième distillation pour l'obtenir complètement pur.

La formation de ce composé est représentée par l'équation

$$C^{13}H^{14}O^3 = H^2O + C^{13}H^{12}O^2.$$

C'est le phényl-1-acétyl-3-méthyl-4-furfurane :

```
CH³—CO — C — C — H
         ‖   ‖
   CH³ — C   C — C⁶H⁵
          \ /
           O.
```

Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool, dans l'éther de pétrole bouillant, insoluble dans l'eau. Il se colore légèrement en jaune à l'air, ne colore plus le perchlorure de fer et ne donne pas de précipité avec l'acétate de cuivre comme la tricétone primitive. Il fond à 56°-57° et distille sans décomposition à 187°-188° sous 20^{mm}. Il fournit une oxime avec l'hydroxylamine et une semi-carbazone avec la *semi-carbazide*. Avec la phénylhydrazine, j'ai obtenu un

Traité par le carbonate de soude en solution étendue, il ne se dissout pas. Au bout de quelques heures, il se dissout dans une solution concentrée qui se colore en jaune.

Le perchlorure de fer donne à sa solution alcoolique une coloration rouge sang très intense.

L'acétate de cuivre fournit dans les mêmes conditions un précipité verdâtre de dérivé cuivrique.

Le mode de formation de ce composé et l'ensemble de ses propriétés, telles qu'elles résultent de l'étude qui suit, montrent qu'il doit posséder la formule d'une tricétone, la *phénacylacétylacétone* ou *diacétylbenzoyléthane*

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big\rangle CH-CH^2-CO-C^6H^5$$

formée par la condensation de 1^{mol} de bromacétophénone avec 1^{mol} d'acétylacétonate de sodium et mise en liberté de Na Br, d'après la réaction :

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big\rangle CHNa + CH^2Br-CO-C^6H^5$$

$$= \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big\rangle CH-CH^2-CO-C^6H^5 + NaBr.$$

La phénacylacétylacétone se conduit, en effet, à la fois comme une dicétone β et comme une dicétone γ.

En tant que dicétone β, elle se combine, comme nous le verrons plus loin, à l'hydroxylamine, à la phénylhydrazine, à la semi-carbazide en donnant des isoxazols et des pyrazols. Elle fournit, en effet, avec ces réactifs, le diméthyl-3-5-phénacyl-4-isoxazol-1, $C^{13}H^{15}O^3Az$, le phényl-1-diméthyl-3-5-phénacyl-4-pyrazol, $C^{19}H^{18}Az^2O$ et le diméthyl-3-5-phénacyl-4-pyrazol-1-carbonamide $C^{14}H^{15}Az^3O^2$. C'est encore les réactions des dicétones 1-3 qu'elle fournit avec les alcalis, l'acétate de cuivre, le perchlorure de fer, le carbonate de soude.

En tant que dicétone γ, elle peut fournir un produit de déshydratation par perte de 1^{mol} d'eau, l'acétyl-méthyl-

phénylfurfurane, et se combiner avec l'ammoniaque en solution alcoolique, en donnant naissance à un phényl-2-acétyl-4-méthyl-5-pyrrol-1.

DÉRIVÉ CUIVRIQUE.

Le dérivé cuivrique de la phénacylacétylacétone s'obtient, comme nous l'avons vu, en traitant une solution alcoolique de cette tricétone par une solution aqueuse concentrée d'acétate de cuivre. Le précipité verdâtre formé, après essorage à la trompe, est purifié par un lavage à l'eau distillée et ensuite à l'éther, puis dissous dans le chloroforme. Il est très soluble dans ce solvant qu'il colore en vert foncé. On obtient alors de gros cristaux vert foncé, à la condition de gratter les parois du vase avec une baguette de verre.

Ce composé, insoluble dans l'éther, dans l'eau et dans l'alcool froid, est un peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en paillettes brillantes par refroidissement.

Chauffé, il fond à 219°-220° au bloc Maquenne, puis se décompose sans se volatiliser.

Dosage du cuivre. — Le dosage du cuivre permet d'assigner à ce dérivé la formule $(C^{13}H^{13}O^3)^2Cu$.

Substance, 0,6350; poids de CuO, 0,0978.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{13}H^{13}O^3)^2Cu$.
Cu.......	12,28	12,67

ACTION DE LA SOUDE.

La soude décompose la phénacylacétylacétone en donnant de l'*acétophénonacétone* et de l'acide acétique suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big\rangle CH-CH^2-CO-C^6H^5+NaOH$$
$$=CH^3-COONa+CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-C^6H^5.$$

15g de tricétone sont additionnés de 25g de lessive de soude à 36° B. La phénacylacétylacétone se dissout dans la soude concentrée et le mélange s'échauffe fortement. On a achevé la réaction en chauffant environ 1 heure au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute de l'eau; il se forme une couche huileuse qui surnage. On épuise le tout avec de l'éther. La liqueur alcaline qui reste est concentrée au bain-marie, puis acidulée par l'acide sulfurique. On épuise de nouveau au moyen de l'éther qui, après distillation, laisse comme résidu un liquide distillant à 110°-125°. Ce liquide n'est autre que de l'*acide acétique*. Cet acide a, d'ailleurs, été caractérisé sous forme d'éther acétique au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Acétophénonacétone. — L'éther qui a servi à épuiser la liqueur alcaline laisse, par évaporation, une huile brune qui distille à 185°-190° sous 30mm. Cette huile se décompose partiellement à la distillation et présente toutes les propriétés de l'*acétophénonacétone*, déjà préparée par Paal au moyen de l'acide acétophénonacétylacétique.

Je l'ai d'ailleurs identifiée encore avec l'acétophénonacétone en la transformant en oxime. 5g de ce produit dissous dans l'alcool ont été additionnés de 3g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3g de carbonate de soude dissous dans le moins d'eau possible. Après avoir fortement agité, on étend d'eau; il se forme un précipité cristallin que l'on fait recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool. Ces cristaux fondent à 122°-123° et possèdent le même point de fusion que l'oxime de l'acétophénonacétone obtenue par Paal.

PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3-5-PHÉNACYL-4-PYRAZOL.

La phénylhydrazine réagit sur la phénacylacétylacétone comme sur l'acétylacétone elle-même.

5g de tricétone dissous dans l'alcool sont additionnés de

$3^g,31$ de chlorhydrate de phénylhydrazine et 4^g d'acétate de soude dissous dans très peu d'eau. On chauffe 15 minutes au bain-marie. L'huile rouge qui s'est précipitée est décantée, lavée à l'eau distillée et dissoute dans l'éther. Cette solution est séchée sur le sulfate de soude anhydre, filtrée, et abandonne par évaporation un produit qui ne cristallise que très difficilement. On obtient de meilleurs résultats en employant comme solvant un mélange d'alcool méthylique et d'éther. Les cristaux incolores obtenus fondent à 87°-88° et fournissent à l'analyse les résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2308 ; CO^2, 0,6683 ; H^2O, 0,1335.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3425 ; volume d'azote, 31^{cm^3} ; pression, $755^{mm},6$; température, 22°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{18}Az^2O$.
C..............	78,96	78,62
H..............	6,42	6,20
Az..............	10,17	9,65

Ces nombres correspondent au phényl-1-diméthyl-3-5-phénacyl-4-pyrazol formé par l'action de 1^{mol} de phénylhydrazine sur 1^{mol} de phénacylacétylacétone avec élimination de 2^{mol} d'eau. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\Big> CH-CH^2-CO-C^6H^5 + C^6H^5-AzH-AzH^2$$

$$= 2H^2O + \begin{matrix} & & & CH^2-CO-C^6H^5 & & \\ & & & | & & \\ CH^3- & C & - & C & = C-CH^3 \\ & \| & & & | \\ & Az & \text{———} & & Az-C^6H^5. \end{matrix}$$

Ce composé est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'éther.

DIMÉTHYL-3-5-PHÉNACYL-4-PYRAZOLCARBONAMIDE-1.

La semi-carbazide fournit aussi un pyrazol avec la phénacylacétylacétone. Cette dernière se conduit encore avec ce réactif comme l'acétylacétone, comme une β-dicétone.

4^g,36 de tricétone dissous dans l'alcool sont additionnés d'une solution concentrée de 2^g,23 de chlorhydrate de semi-carbazide et 4^g d'acétate de soude. On agite fortement, puis on laisse reposer; au bout de 24 heures, il s'est déposé un volumineux précipité blanc qui, après essorage, lavage à l'eau distillée et dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther, fournit des flocons très légers fondant à 262°-264° en se décomposant. Ce composé est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud, soluble dans l'éther.

L'analyse et le dosage d'azote ont fourni les nombres suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,1023; CO^2, 0,2467; H^2O, 0,0602.

Dosage d'azote. — Substance, 0,1665; pression, 748^{mm},8; volume d'Az, 24$^{cm^3}$,2; température, 21°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{15}Az^3O^2$.
C	65,77	65,37
H	6,51	5,83
Az	16,22	16,34

Ces nombres répondent à la formule du diméthyl-3-5-phénacyl-4-pyrazolcarbonamide-1.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH^2 - CO - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH^3 - C - C = C - CH^3 \\ \qquad\ \| \qquad\quad | \\ \qquad Az \text{———} Az - CO - Az\,H^2. \end{array}$$

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

Suivant la quantité d'hydroxylamine employée, la phénacylacétylacétone fournit avec ce réactif, soit l'isoxazol correspondant, soit l'oxime de cet isoxazol.

DIMÉTHYL-3-5-PHÉNACYL-4-ISOXAZOL-1.

20g de tricétone, dissous dans l'alcool, sont traités par une solution de 7g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le moins d'eau possible et, en petites fractions, par une solution concentrée contenant 6g,8 de carbonate de potasse. Après avoir chauffé quelque temps au bain-marie dans un appareil à reflux, jusqu'à ce que la solution alcoolique ne colore plus le perchlorure de fer, on distille l'alcool sous pression réduite au bain-marie, on reprend par l'éther, qui fournit par évaporation un produit cristallisé en aiguilles. Il suffit de le redissoudre dans l'alcool bouillant pour l'obtenir complètement pur et incolore par refroidissement.

Ces aiguilles fondent à 124°-125°, sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole. Soumises à l'analyse, elles conduisent à la formule d'un isoxazol, $C^{13}H^{13}O^2Az$, formé par l'union de 1^{mol} de phénacylacétylacétone et de 1^{mol} d'hydroxylamine avec élimination de 2^{mol} d'eau. L'isoxazol ne pouvant se former que par la fonction β-dicétonique, la formule développée de ce composé doit être la suivante :

```
               CH²— CO — C⁶H⁵
                |
CH³ — C — C = C — CH³
      ||        |
      Az ——— O
```

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2221 ; CO^2, 0,5935 ; H^2O, 0,1266.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2901 ; volume d'Az, $14^{cm^3},7$; pression, $768^{mm},9$; température, 9°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{13}O^{2}Az$.
C..............	72,87	72,55
H..............	6,33	6,05
Az..............	6,14	6,51

OXIME DU DIMÉTHYL-3-5-PHÉNACYL-4-ISOXAZOL-1.

Avec un excès d'hydroxylamine, la troisième fonction cétonique réagit à son tour et fournit l'oxime de l'oxazol précédent.

Cette oxime se forme soit directement en partant de la phénacylacétylacétone, soit au moyen de l'oxazol.

5g de tricétone ont été dissous dans 30g d'acide acétique cristallisable, puis additionnés d'une solution aqueuse concentrée contenant 5g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 7g d'acétate de soude. Le mélange est chauffé pendant 2 heures au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. L'acide acétique est distillé sous pression réduite, et il se dépose un produit cristallin que l'on fait recristalliser dans l'éther. Les cristaux obtenus fondent à 127°. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant fournit de gros cristaux incolores et élève leur point de fusion à 131°.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2954; CO^2, 0,7361; H^2O, 0,1646.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3039; volume d'Az, 31cm³,2; pression, 742mm,3; température, 6°,5.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}O^{2}Az^{2}$.
C..............	67,96	67,83
H..............	6,18	6,09
Az..............	12,12	12,18

La constitution de ce composé est nettement établie par

sa formation au moyen de l'isoxazol fondant à 124°-125°. Cet isoxazol, en effet, traité par un excès d'hydroxylamine dans les conditions indiquées plus haut, fournit un produit cristallisé, identique au composé ci-dessus et fondant comme lui à 131°.

Le composé $C^{13}H^{14}O^2Az^2$ n'est autre par conséquent que l'oxime du diméthyl-3-5-phénacyl-4-isoxazol-1 et est représenté par le schéma suivant :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH^2-C(=AzOH)-C^6H^5 \\
\qquad\qquad\quad | \\
CH^3-C-C=C-CH^3 \\
\qquad\ \| \qquad\quad | \\
\qquad Az\text{———}O
\end{array}
$$

ACTION DE L'AMMONIAQUE.

PHÉNYL-2-ACÉTYL-4-MÉTHYL-5-PYRROL.

L'action de l'ammoniaque sur la phénacylacétylacétone est analogue à celle de ce même réactif sur les γ-dicétones. On obtient en effet un dérivé pyrrolique.

10g de tricétone sont chauffés en tube scellé avec une solution alcoolique saturée de gaz ammoniac, pendant 5 heures à 150°. Après refroidissement, le liquide contenu dans le tube se prend en masse dès qu'on ouvre ce dernier, par suite de la formation de fines aiguilles incolores. Ces cristaux s'altèrent rapidement à l'air lorsqu'ils ne sont pas purs, en devenant d'un rouge très foncé, puis se transforment en résines. Mais ils sont très stables et demeurent incolores quand ils ont été purifiés.

Le produit obtenu est essoré, lavé à l'eau distillée, puis redissous dans l'alcool étendu bouillant. Par refroidissement, on obtient des aiguilles incolores fondant à 177°-178°, assez solubles dans l'alcool, surtout à l'ébullition, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, *0,3126*; CO^2, 0,8963; H^2O, 0,1862.

Dosage d'azote. — Substance, 0,4673; volume d'Az, $28^{cm^3},8$; pression, $750^{mm},3$; température, 22°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{13}AzO$.
C................	78,20	78,39
H................	6,61	6,53
Az...............	6,85	7,03

Ce composé se forme d'après l'équation

$$C^{13}H^{14}O^3 + AzH^3 = 2H^2O + C^{13}H^{13}AzO,$$

et doit posséder une constitution analogue au diméthylpyrrol obtenu dans les mêmes conditions avec l'acétonylacétone. Il n'est autre que le phényl-2-acétyl-4-méthyl-5-pyrrol représenté par le schéma

$$\begin{array}{c} CH^3 - CO - C - C - H \\ \qquad\qquad \| \quad\;\; \| \\ \qquad CH^3 - C \quad C - C^6H^5 \\ \qquad\qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad AzH. \end{array}$$

PHÉNYL-1-MÉTHYL-4-ACÉTYL-3-FURFURANE.

Si la phénacylacétylacétone possède une fonction γ-dicétonique, ainsi que le montre l'action de l'ammoniaque sur cette tricétone, elle doit pouvoir fournir par déshydratation, dans les mêmes conditions que les γ-dicétones, un dérivé du furfurane.

Dans ce but, j'ai dissous 10^g de tricétone dans 50^g d'acide acétique cristallisable et ajouté 10^g de chlorure de zinc. Le mélange est chauffé dans un appareil à reflux jusqu'à ce que le perchlorure de fer ne donne plus la coloration des β-dicétones. Il a fortement noirci par suite de la formation de résines. Après l'avoir épuisé au moyen de l'éther et agité la solution dans l'éther avec de l'ammoniaque pour enlever le zinc, puis avec de l'eau, on obtient par distillation du solvant un résidu qui, distillé sous pression réduite, passe à 224° sous 75^{mm}, 220° sous 65^{mm},

212° sous 50^{mm} et 187°-188° sous 20^{mm}, et se solidifie immédiatement. Il est soluble dans l'éther de pétrole bouillant, d'où il cristallise incolore. Il fond à 56°-57°.

Ce composé, analysé, a donné pour le carbone et l'hydrogène les nombres suivants :

Substance, 0,2381 ; CO^2, 0,6849 ; H^2O, 0,1339.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2$.
C................	78,06	78,00
H................	6,24	6,00

Ce composé peut être obtenu beaucoup plus rapidement et avec des rendements excellents (à peu près le rendement théorique) en soumettant simplement la phénacylacétylacétone à la distillation dans le vide. Cette dernière, en effet, se décompose sous l'action de la chaleur en perdant de l'eau et en donnant le composé $C^{13}H^{12}O^2$ qui distille. Il suffit d'une deuxième distillation pour l'obtenir complètement pur.

La formation de ce composé est représentée par l'équation

$$C^{13}H^{14}O^3 = H^2O + C^{13}H^{12}O^2.$$

C'est le phényl-1-acétyl-3-méthyl-4-furfurane :

$$\begin{array}{ccccc} CH^3-CO- & C & - & C & -H \\ & \| & & \| & \\ CH^3- & C & & C & -C^6H^5 \\ & & \diagdown\diagup & & \\ & & O. & & \end{array}$$

Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool, dans l'éther de pétrole bouillant, insoluble dans l'eau. Il se colore légèrement en jaune à l'air, ne colore plus le perchlorure de fer et ne donne pas de précipité avec l'acétate de cuivre comme la tricétone primitive. Il fond à 56°-57° et distille sans décomposition à 187°-188° sous 20^{mm}. Il fournit une oxime avec l'hydroxylamine et une semi-carbazone avec la semi-carbazide. Avec la phénylhydrazine, j'ai obtenu un

précipité cristallin fortement coloré en rouge et fondant à 103°-105°, mais ce produit s'est décomposé très rapidement en une résine rouge foncé et il m'a été impossible de le purifier.

SEMI-CARBAZONE.

4g de phénylacétylméthylfurfurane en solution dans l'alcool sont traités par 2g,22 de chlorhydrate de semi-carbazide et 3g d'acétate de soude dissous dans le moins d'eau possible. Au bout de quelques heures, on obtient un précipité blanc abondant qu'on essore ensuite, qu'on lave à l'eau distillée et à l'éther, dans lequel il est insoluble.

Il est également insoluble dans l'alcool, même à l'ébullition, très peu soluble dans l'acétone bouillante et l'éther acétique, mais soluble dans l'acide acétique, qui permet de l'obtenir cristallisé.

Il fond à 251°-252°.

L'analyse assigne à ce composé la formule $C^{14}H^{15}O^2Az^3$ qui correspond à la semi-carbazone du phénylacétylméthylfurfurane :

$$CH^3 - C(=Az - AzH - CO - AzH^2) - \underset{\substack{\| \\ CH^3 - C}}{C} - \underset{\substack{\| \\ C - C^6H^5}}{C} - H$$
$$\text{(les deux C inférieurs reliés par } O\text{.)}$$

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2808; CO^2, 0,6763; H^2O, 0,1528.

Dosage d'azote. — Substance, 0,2096; volume d'Az, 29^{cm^3},3; pression, 767^{mm},8; température, 10°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{15}O^2Az^3$.
C....................	65,68	65,37
H....................	6,04	5,83
Az....................	16,69	16,34

OXIME.

4g de phénylacétylméthylfurfurane dissous dans l'alcool sont traités par 2g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2g de carbonate de potasse, en solution aqueuse concentrée, comme je l'ai indiqué pour les oximes préparées précédemment. Il suffit de chauffer 30 minutes au bain-marie. Par refroidissement, la majeure partie de l'oxime est précipitée. On l'essore et le liquide restant est évaporé à sec au bain-marie. On dissout le tout dans l'éther pour séparer le chlorure de sodium formé et l'on obtient alors par évaporation de ce solvant des cristaux qu'une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant permet de préparer absolument purs et incolores.

Ils fondent à 111°-112°, sont insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool à l'ébullition et se reprécipitent par refroidissement de ce solvant.

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2373; CO^2, 0,6286; H^2O, 0,1308.

Dosage d'azote. — Substance, 0,4367; volume d'azote, 23^{cm^3},8; pression, 754^{mm},8; température, 8°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{13}O^2Az$.
C	72,25	72,55
H	6,12	6,05
Az	6,53	6,51

Ces nombres correspondent bien à l'oxime du phénylacétylméthylfurfurane

```
CH³ — C(AzOH) — C — C — H
                ‖   ‖
          CH³ — C   C — C⁶H⁵
                 \ /
                  O.
```

RÉACTION DE BECKMANN.

Le composé précédent pouvant être préparé très facilement et avec un rendement des plus satisfaisants, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'appliquer à cette oxime la réaction de Beckmann, en vue d'obtenir l'amide isomérique, amide qui aurait pour formule

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ H \end{array}\!\!>Az - CO - \underset{\underset{CH^3 - C}{\|}}{C} - \underset{\underset{C - C^6H^5}{\|}}{C} - H.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O.$$

Dans ce but, j'ai dissous 8g d'oxime dans 50g environ d'éther anhydre, puis ajouté 12g de perchlorure de phosphore. Le ballon contenant le mélange est surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le mélange s'échauffe, on le refroidit et on laisse digérer quelques heures, puis on le traite par l'eau. L'éther qui surnage est décanté et fournit par évaporation une masse cristalline fortement imprégnée de résines. On reprend par l'éther à l'ébullition, qui abandonne par refroidissement de petites aiguilles fondant à 146°. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant amène le point de fusion à 147°-148°.

L'analyse de ce composé a conduit aux résultats suivants :

Dosages de carbone et hydrogène. — Substance, 0,2104; CO^2, 0,5603; H^2O, 0,0586.

Dosage d'azote. — Substance, 0,3725; volume d'azote, 20cm³,5; pression, 758mm,6; température, 10°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{13}O^2Az$.
C	72,62	72,55
H	6,83	6,05
Az	6,64	6,51

Ces résultats correspondent bien à la formule de l'amide

cherché

$$\begin{array}{l} CH^3\searrow \\ H\nearrow Az - CO - C - C - H \\ \qquad\qquad\quad\; \| \quad\; \| \\ \qquad\quad CH^3 - C \quad C - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad \searrow\swarrow \\ \qquad\qquad\qquad\;\; O, \end{array}$$

mais les rendements sont tellement mauvais que la faible quantité de substance obtenue ne m'a pas permis de pousser plus loin l'étude de ce composé.

J'ai d'ailleurs essayé d'effectuer la réaction de Beckmann sur cette même oxime en employant l'acide sulfurique concentré. Mais le mélange brunit fortement et je n'ai obtenu aucun résultat satisfaisant.

CONCLUSIONS.

I. La condensation des éthers monohalogénés avec l'acétylacétone sodée ne se produit pas lorsqu'on opère dans les mêmes conditions qu'avec les éthers acétylacétique, malonique et cyanacétique sodés. J'ai pu cependant la réaliser avec de bons rendements : pour cela, il faut éviter l'emploi d'un solvant et chauffer le mélange des deux produits au bain d'huile à 120°-130° environ.

Cette réaction a conduit à la synthèse de toute une série d'éthers, dont le premier terme seul, l'éther diacétylacétique, était connu. Tels sont les éthers ββ-diacétylpropioniques, ββ-diacétyl-α-méthylpropioniques, γγ-diacétylbutyriques. Seul l'éther bromoisobutyrique ne réagit pas sur l'acétylacétone sodée.

La saponification de ces éthers ne fournit pas les acides correspondants. Le départ d'un groupement $CH^3 - CO$ donne naissance à des acides cétoniques. L'éthylate de sodium en quantité théorique fournit de même des éthers cétoniques. J'ai obtenu de cette façon les éthers et acides lévuliques, α-méthyllévuliques, β-méthyllévuliques, γ-acétylbutyriques, γ-acétyl-γ-méthylbutyriques.

Ces composés se prêtent très facilement aux réactions des β-dicétones et se comportent généralement comme l'acétylacétone elle-même. L'hydroxylamine et la phénylhydrazine fournissent des oxazols, des dioximes et des pyrazols. J'ai fait une étude particulière de ces oxazols et pyrazols qui possèdent une fonction éther saponifiable et conduisent aux acides diméthyloxazolacétique, diméthyloxazolméthylacétique, diméthyloxazolpropionique, phényldiméthylpyrazolacétique, phényldiméthylpyrazolméthylacétique et phényldiméthylpyrazolpropionique. Les acides carboniques correspondants seuls avaient été obtenus jusqu'à présent.

La semi-carbazide agit différemment. Tandis qu'avec l'acétylacétone on ne peut obtenir que le pyrazol carbonamide correspondant, nous avons vu que le ββ-diacétylpropionate d'éthyle fournit à la fois le pyrazol et la disemi-carbazone. Au contraire, l'éther α-méthyl-ββ-diacétylpropionique ne donne que la disemi-carbazone. Le γ-γ-diacétylbutyrate d'éthyle seul se comporte comme l'acétylacétone, et je n'ai pu préparer avec cet éther que le pyrazol carbonamide correspondant.

II. L'action des cétones monohalogénées m'a amené à la synthèse de deux tricétones d'un type nouveau, l'acétonylacétylacétone

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\right> CH - CH^2 - CO - CH^3$$

et la phénacylacétylacétone

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\right> CH - CH^2 - CO - C^6H^5.$$

Tandis que les tricétones obtenues précédemment possèdent les trois groupements CO unis au même atome de carbone et peuvent être considérées comme des dérivés du méthane, ces deux tricétones dérivent de l'éthane.

J'ai particulièrement étudié la phénacylacétylacétone, qui est beaucoup plus stable, et j'ai montré qu'elle se

conduit tantôt comme une dicétone β, tantôt comme une dicétone γ. En tant que dicétone β, elle se combine à l'hydroxylamine, à la phénylhydrazine, à la semi-carbazide en fournissant des isoxazols et des pyrazols. Comme dicétone γ, elle donne naissance avec la plus grande facilité à un produit de déshydratation, l'acétylméthylphénylfurfurane, et se combine avec l'ammoniaque pour fournir un phénylacétylméthylpyrrol.

RECHERCHES SUR LA DIFFUSION;

PAR M. J. THOVERT,
Préparateur de Physique à la Faculté des Sciences de Lyon.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OBSERVATIONS OPTIQUES.

L'étude de la diffusion des liquides présente de grandes difficultés. Le phénomène est relativement lent, il est difficile de mettre l'expérience à l'abri de toutes les circonstances extérieures qui peuvent entraîner des courants de convection.

L'observation ne fait d'ailleurs connaître, en général, qu'une totalisation d'effets que l'on relie par des calculs souvent compliqués aux constantes simples, caractéristiques des milieux étudiés.

Aussi les expériences fort nombreuses consacrées à l'étude de ces phénomènes ont donné des résultats très divergents.

Ces résultats connus jusqu'à présent permettent bien d'affirmer que la loi élémentaire de la diffusion ne peut pas s'entendre avec un coefficient indépendant de la concentration; mais la loi de variation de ce coefficient, quelquefois même le sens de cette variation sont indéterminés.

Les méthodes d'observation basées sur les propriétés *optiques*, s'appliquant sans entraîner généralement de

modifications dans les milieux traversés par la lumière, ont sur toutes autres l'avantage de fournir des données aussi rapprochées qu'on le désire sur le processus diffusif et, par suite, les éléments de vérification des lois supposées pour le phénomène.

Cet avantage a bien été reconnu, et depuis longtemps les observateurs ont tenté d'en profiter.

Hoppe-Seyler (*Med. chem. Untersch.*, Berlin, 1866), puis Voigt (*Pogg. Ann.*, t. C, p. 273 et 277) ont mesuré la rotation du plan de polarisation d'un faisceau lumineux traversant une solution aqueuse de sucre diffusant.

Plus tard, Johannisjanz (*Wied. Ann.*, t. II, p. 24) prit une cuve d'expérience en forme de prisme et mesura l'indice à différentes hauteurs de la cuve pour connaître l'état du milieu où se fait la diffusion. C'était une application d'ordre plus général que la précédente, et qui semblait prêter à plus de précision.

Mais Stefan (*Sitzungsberichte der Akad. des Wissenschaften in Wien*, t. XXVI, 1878) fit observer que ces expériences étaient faussées par la courbure des rayons lumineux qui traversaient le milieu diffusant.

En effet, lorsqu'une onde plane pénètre dans un milieu non homogène où l'indice varie par couches normales au front de l'onde, elle ne peut rester plane en se propageant, et à sa déformation correspondent des rayons lumineux incurvés.

C'est le cas général des réfractions atmosphériques, dont l'étude est bien développée à l'heure actuelle, et ce cas se présente dans la cuve où deux liquides miscibles diffusent l'un dans l'autre.

Ce fait complique l'emploi des méthodes optiques dans la diffusion et fait rejeter les expériences précédentes.

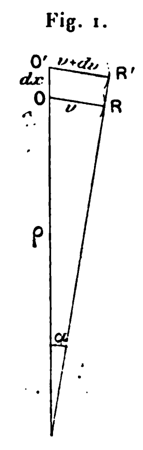
Toutefois, avec certaines précautions, cette déformation de l'onde lumineuse peut constituer elle-même une donnée sur la marche de la diffusion et devenir la base d'une

nouvelle méthode d'observation. C'est ce qu'a montré O. Wiener (*Wied. Ann.*, t. XLIX, 1893).

Soit OO′ (*fig.* 1) la trace du plan d'onde pénétrant dans le milieu diffusant.

En passant de O à O′, la vitesse de propagation variant

Fig. 1.



de v à $v + dv$, l'onde s'incline au bout de l'unité de temps suivant la direction RR′.

Le rayon de courbure ρ du rayon lumineux OR est donné par la relation

$$\frac{\rho}{\rho + dx} = \frac{v}{v + dv},$$

d'où l'on tire

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{v}\,\frac{dv}{dx}.$$

En introduisant l'indice μ du milieu, la formule devient

$$\frac{1}{\rho} = -\frac{1}{\mu}\,\frac{d\mu}{dx}.$$

Si un rayon lumineux, entré horizontalement dans une cuve où s'opère la diffusion, l'a traversée sur une longueur a, le rayon s'est incurvé du côté des plus grandes réfringences, et la déviation du rayon, angle aigu des

deux directions d'entrée et de sortie, est donnée par la formule

$$\alpha = \frac{a}{\rho}.$$

En utilisant la valeur trouvée plus haut pour le rayon de courbure, il vient

$$\alpha = a\frac{\mu'}{\mu},$$

en désignant par μ' la dérivée de l'indice de réfraction μ, prise suivant la verticale.

L'observation de ces déviations fait connaître ainsi une fonction de l'indice de réfraction à un niveau déterminé de la cuve d'expérience, et par suite une fonction de la concentration.

O. Wiener a proposé pour l'application expérimentale de prendre, avec une lentille à long foyer placée avant la cuve à diffusion, l'image d'une fente inclinée à 45° et éclairée par un faisceau de lumière parallèle. L'image ainsi obtenue, au lieu d'être rectiligne, est distordue, et il est facile de repérer chaque point de l'image déformée par rapport au point initial de départ du rayon lumineux pour en déduire la déviation de ce rayon. Le procédé fait ainsi connaître dans toute la hauteur de la cuve la dérivée μ' de l'indice.

L'analyse du phénomène est donc complète à tous les instants; cependant la liaison des observations à la loi élémentaire de la diffusion est assez délicate. Wiener se bornait à l'observation des premiers temps de la diffusion, pendant lesquels les extrémités inférieures et supérieures de la cuve restent sensiblement sans changement.

En fait, jusqu'ici, la méthode qu'il a recommandée est restée à peu près sans application. En dehors des quelques résultats d'expériences d'essai relatées dans son Mémoire, et d'un travail assez court de Marini (*Rendic. R. Accad.*

dei Lincei, t. XV, 1895, p. 135), il n'a rien été publié d'après son mode opératoire.

Nous avons d'ailleurs personnellement essayé, il y a quelques années, une application à peu près analogue sans pouvoir obtenir de résultats satisfaisants.

Le travail que nous présentons ici repose bien encore sur le même principe d'observation des déviations de rayons lumineux traversant la cuve de diffusion; mais la liaison du coefficient de diffusion aux données expérimentales est établie dans des conditions qui assurent la parfaite définition du coefficient calculé.

Nous allons établir d'abord les conditions théoriques qui permettent la définition exacte du coefficient de diffusion.

Lois de la diffusion dans une cuve parallélépipédique.

INTÉGRALE DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE.

Supposons qu'on ait introduit dans une cuve parallélépipédique deux solutions de la même substance et de concentrations légèrement différentes c_1 et c_2, occupant au total une hauteur h.

A un instant donné t, compté à partir de la mise en contact des deux solutions, c représentera la concentration en un point de la cuve désigné par son niveau x, distance au plan supérieur limite de la masse liquide en expérience.

La loi élémentaire de la diffusion, simple expression de la continuité du phénomène physique, suppose que le flux de matière diffusante est proportionnel à la dérivée de la concentration dans le sens de la hauteur

$$dq = -\mathrm{D}s\frac{dc}{dx}dt,$$

dq représentant la quantité de matière qui traverse dans le temps dt une surface s dans le plan horizontal de niveau x.

D est un coefficient de proportionnalité qui ne peut être en général regardé comme indépendant de x, car il varie avec la concentration. Mais, si nous supposons l'expérience poursuivie entre deux solutions dont les concentrations initiales sont peu différentes, D sera sensiblement constant pendant la durée de cette expérience, et sa valeur définit le coefficient de diffusion correspondant à la concentration moyenne des solutions mises en présence.

Dans ce cas, le phénomène diffusif est soumis à la condition exprimée par

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}, \tag{1}$$

équation dont les solutions ont été établies pour un grand nombre de cas intéressant les phénomènes physiques (W. Thomson, *Math. and physic. Papers,* t. II, p. 41).

Pour l'expérience considérée, nous choisirons l'intégrale particulière suivante :

$$c = a + \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2}Dt} B_n \cos\frac{n\pi x}{h}, \tag{2}$$

où h représente la hauteur totale du liquide, a et B_n sont des constantes arbitraires, et n un nombre entier.

Il est facile de vérifier que chaque terme de la série satisfait individuellement à l'équation différentielle.

L'équation (2) peut d'ailleurs satisfaire aux conditions particulières de l'expérience. Les coefficients a et B_n peuvent toujours être déterminés de façon à représenter la valeur de c dans toute la hauteur de la cuve, à un instant quelconque, et en particulier à l'origine du temps, bien qu'il y ait à ce moment une discontinuité à la surface de séparation des liquides.

En plus, on doit remarquer que sur les plans limites de la cuve il ne peut y avoir de flux de matière diffusante, par suite $\frac{dc}{dx}$ doit y être nul en tout temps.

Or, à tout instant pour lequel $t \neq 0$, on peut écrire, en faisant la somme des dérivées des termes de (2),

$$(3) \qquad \frac{dc}{dx} = \sum_{n=1}^{n=\infty} -\frac{n\pi}{h} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2} D t} B_n \sin\frac{n\pi x}{h}.$$

La nouvelle série (3) est en effet uniformément convergente; d'après les propriétés connues de la série de l'expression (2), qui représente la valeur de c au temps $t=0$, on peut trouver un nombre fini β tel qu'un coefficient quelconque B_n est inférieur à $\frac{\beta}{n}$, quel que soit n (Picard, *Traité d'Analyse*, t. I, p. 232).

Il en résulte que la série de valeurs absolues

$$(4) \qquad \sum \frac{n\pi}{h} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2} D t} B_n$$

est convergente; car le reste à partir du rang n est inférieur à

$$\frac{\pi}{h} \beta \sum_{n}^{\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2} D t},$$

quantité qu'on peut rendre aussi petite que l'on veut.

Or les termes de la série (3) ne différant de ceux de (4) que par l'introduction d'un facteur compris entre -1 et $+1$ quel que soit x, la série (3) est uniformément convergente et représente bien la dérivée $\frac{dc}{dx}$ pour toute valeur finie du temps.

Cette expression de $\frac{dc}{dx}$ s'annule d'ailleurs en tout temps pour $x=0$ et $x=h$; les conditions particulières de l'expérience sont donc toujours remplies.

Les expressions (2) et (3) nous représentent donc les lois de la diffusion dans la cuve parallélépipédique.

Si l'on a rempli particulièrement la cuve de diffusion par des quantités égales des deux solutions expérimentées,

les équations prennent les formes suivantes :

$$(5)\quad \begin{cases} c = \left(c_1 - \dfrac{c_1 - c_2}{2}\right) \\ \quad - \displaystyle\sum_{n=0}^{n=\infty} \mp \dfrac{2(c_1 - c_2)}{(2n+1)\pi} \cos\dfrac{(2n+1)\pi x}{h}\, e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{h^2}\mathrm{D}t}, \end{cases}$$

$$(6)\quad \frac{dc}{dx} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h} \sum_{n=0}^{n=\infty} \pm \sin\frac{(2n+1)\pi x}{h}\, e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{h^2}\mathrm{D}t}.$$

Les termes de rang pair ont disparu par suite de la symétrie du phénomène de chaque côté du plan médian de la cuve.

Conséquences de l'intégrale et vérifications. — De la formule générale (3) nous conclurons que, en dehors de toute loi particulière sur la répartition initiale des concentrations, la dérivée $\frac{dc}{dx}$ peut être considérée, au bout d'un temps suffisant, comme exprimée seulement par le premier terme; les exponentielles des termes suivants prenant des valeurs assez faibles pour qu'on puisse les négliger.

Quelle que soit donc la distribution initiale des solutions, la dérivée $\frac{dc}{dx}$ tend à devenir en chaque point proportionnelle à $\sin\frac{\pi x}{h}$, et, lorsque cet état est réalisé, la variation de cette dérivée en un point quelconque se fait suivant une exponentielle simple du temps

$$e^{-\frac{\pi^2}{h^2}\mathrm{D}t}.$$

En prenant le logarithme népérien de la dérivée en deux temps t_1 et t_2 et divisant la différence de ces logarithmes par l'intervalle de temps $t_2 - t_1$, on doit obtenir une quantité constante correspondant au facteur $\frac{\pi^2}{h^2}\mathrm{D}$.

Pour faire ce calcul, on peut d'ailleurs utiliser toute

mesure proportionnelle à la valeur de $\frac{dc}{dx}$, l'effet du facteur de proportionnalité disparaissant dans la différence des logarithmes.

Nous citerons ici une des expériences entreprises pour la vérification de ces conséquences.

Dans une cuve parallélépipédique ayant une hauteur totale de 52^{mm}, on a introduit sur un tiers de la hauteur environ une solution normale de chlorure de sodium (1 équivalent-gramme par litre), le reste de la cuve contenant de l'eau pure.

Les mesures ont fait connaître des nombres proportionnels à la valeur de la dérivée $\frac{dc}{dx}$ aux niveaux $\frac{h}{6}$, $\frac{h}{3}$, $\frac{h}{2}$, $\frac{2h}{3}$ et $\frac{5h}{6}$, en chacun des temps inscrits en tête des colonnes du Tableau qui suit; ces temps sont exprimés en heures après le début de l'expérience, et à partir de la 72e heure on a indiqué, en face de l'observation, la valeur calculée suivant la fonction sinusoïdale $\left(\text{en prenant le nombre du niveau } \frac{h}{2} \text{ comme base}\right)$.

HEURES.	5	9	24	33	48	72		97		120,5		144		168	
Niveau.						Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc	Obs.	Calc.	Obs.	Calc
$\frac{h}{6}$	0	28	230	298	296	246	54	176	174	24	22	86	85	60	5[illegible]
$\frac{h}{3}$	64	286	614	622	552	436	4 0	300	301	210	2	8	147	104	10
$\frac{h}{2}$	346	1316	1058	904	06	508	〃	348	〃	244	〃	70	〃	18	〃
$\frac{2h}{3}$	2716	2050	1240	907	648	446	440	302	301	10	21	148	147	102	20
$\frac{5h}{6}$	744	978	714	654	496	68	254	178	174	124	22	86	89	60	[illegible]

Après la 72e heure, on voit que la loi sinusoïdale de la dérivée est à peu près établie et se maintient bien après ce temps.

Depuis ce moment, la dérivée $\frac{dc}{dx}$ en un point quelconque doit varier suivant la même exponentielle simple du temps.

Si l'on prend les logarithmes népériens des nombres du Tableau correspondant à un niveau donné, aux différentes heures d'observation, la variation de ces logarithmes rapportée à l'unité de temps doit être constante.

Dans les Tableaux suivants, se rapportant chacun à un des niveaux considérés dans l'expérience, on a inscrit les logarithmes népériens des nombres qui représentent la dérivée à un facteur près, puis les différences de ces logarithmes d'une observation à la suivante, et enfin les quotients de ces différences par l'intervalle de temps.

Niveau.	Heures.	Intervalles en secondes.	$\frac{dc}{dx}$.	$L\frac{dc}{dx}$.	δL.	$\frac{\delta L}{t'-t} \times 10^5$.
$\frac{h}{6}$	97.....	»	176	5,170	»	»
	120,5...	84600	124	4,820	0,350	0,413
	144.....	84600	86	4,454	0,366	0,433
	168.....	86400	60	4,094	0,360	0,417
$\frac{h}{3}$	72.....	»	436	6,078	»	»
	97.....	90000	300	5,704	0,374	0,416
	120,5...	84600	210	5,347	0,357	0,422
	144.....	84600	148	5,997	0,350	0,413
	168.....	86400	104	4,625	0,372	0,430
$\frac{h}{2}$	72.....	»	508	6,232	»	»
	97.....	90000	348	5,852	0,380	0,422
	120,5...	84600	244	5,497	0,355	0,420
	144.....	84600	170	5,136	0,361	0,426
	168.....	86400	118	4,771	0,365	0,423
$\frac{2h}{3}$	72.....	»	446	6,100	»	»
	97.....	90000	302	5,710	0,390	0,433
	120,5...	84600	210	5,347	0,363	0,428
	144.....	84600	148	4,997	0,350	0,413
	168.....	86400	104	4,625	0,372	0,436

Niveau.	Heures.	Intervalles en secondes.	$\frac{dc}{dx}$.	$L\frac{dc}{dx}$.	δL.	$\frac{\delta L}{t'-t} \times 10^5$.
$\frac{5h}{6}$	97.....	»	178	5,182	»	»
	120,5...	84600	124	4,820	0,362	0,429
	144.....	84600	86	4,454	0,366	0,433
	168.....	86400	60	4,094	0,360	0,417

La constance du taux de variation logarithmique de $\frac{dc}{dx}$ est parfaitement marquée dans ces Tableaux. L'écart maximum de ce taux de variation atteint $0,02 \times 10^{-5}$, soit 5 pour 100 de la valeur totale; mais cette approximation correspond à celle des valeurs numériques de $\frac{dc}{dx}$ qui ne sont déterminées qu'à deux unités près.

La connaissance de ce taux de variation, constant en chaque point, permet une détermination facile de D. La solution de l'équation différentielle a montré qu'il devait être égal à $\frac{\pi^2}{h^2}$D. Il suffit donc de connaître la hauteur totale de la cuve, et de multiplier le taux de variation du logarithme de $\frac{dc}{dx}$, qu'on a mesuré, par le facteur $\frac{h^2}{\pi^2}$.

Pour l'expérience précédente, la variation de $L\frac{dc}{dx}$ par unité de temps a pour valeur moyenne

$$0,420 \times 10^{-5}.$$

La hauteur de la cuve étant de $5^{cm},2$, on aura

$$D = \frac{\overline{5,2}^2}{\pi^2} \times 0,420 \times 10^{-5},$$

$$D = 1,15 \times 10^{-5}.$$

Cette expérience était faite à la température de 16°,5.

On voit ainsi que d'une façon absolument indépendante des conditions initiales de l'expérience, et de la dépendance de D avec la concentration, on peut obtenir ce coefficient dans une circonstance donnée.

Avec la répartition quelconque des solutions primitives, comme dans l'exemple cité, on voit qu'il faut attendre fort longtemps avant que la loi sinusoïdale de $\frac{dc}{dx}$ soit établie, et cela amène un décroissement considérable de $\frac{dc}{dx}$, aux dépens de la précision des mesures. En outre, plus l'expérience est longue, plus la diffusion risque d'être troublée par les courants de convection.

Pour employer plus avantageusement la connaissance de $\frac{dc}{dx}$ à la détermination de D, il importe donc de pouvoir faire les observations en des temps aussi près que possible du début de l'expérience.

C'est ce qu'on obtient en mettant en présence, au début de l'expérience, des volumes égaux de solution.

Si nous considérons l'expression qui donne la dérivée $\frac{dc}{dx}$ dans ce cas, les termes pairs ayant disparu, le rapport du premier terme au suivant a pour valeur

$$e^{\frac{8\pi^2}{h^2}Dt}\frac{\sin\frac{\pi x}{h}}{\sin\frac{3\pi x}{h}}.$$

Sauf pour certaines valeurs spéciales de x, le rapport des sinus sera de l'ordre de grandeur de l'unité. Si l'on prend comme règle, pour avoir une idée du temps nécessaire à l'établissement de la loi sinusoïdale, d'exprimer que le premier terme de la dérivée est 100 fois plus grand que le second, on peut écrire simplement la condition

$$e^{\frac{8\pi^2}{h^2}Dt} > 100\ (^1).$$

(1) La condition n'est suffisante en toute rigueur que pour les valeurs de x comprises entre $\frac{h}{4}$ et $\frac{3h}{4}$.

On en tire

$$D t \frac{8\pi^2}{h^2} > L\,100,$$

ou

$$\frac{8\pi^2}{h^2} D t > 4{,}6,$$

ou

$$t > 0{,}058 \frac{h^2}{D}.$$

Ce temps limite grandit comme le carré de la hauteur de la cuve, et en raison inverse du coefficient de diffusion.

D est en général de l'ordre 10^{-5}. Pour la hauteur de cuve citée précédemment on calcule

$$t > 156000 \text{ secondes},$$

soit

$$t > 43 \text{ heures}.$$

Ce temps ne serait donc que la moitié de celui qui a été constaté expérimentalement avec une distribution initiale des solutions plus arbitraire.

Mais on peut observer de plus, en des niveaux particuliers de la cuve, des quantités qui varieront suivant l'exponentielle simple du premier terme, avant que la loi sinusoïdale soit réalisée pour $\frac{dc}{dx}$ dans toute la hauteur de la cuve.

Par exemple, les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ aux niveaux particuliers $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$ prennent une variation logarithmique proportionnelle au temps, plus rapidement qu'en tout autre point. Dans le développement particulier de $\frac{dc}{dx}$, le second terme

$$-\sin\frac{3\pi x}{h} e^{-9\frac{\pi^2}{h^2}Dt}$$

s'annule si l'on y fait $x = \frac{h}{3}$ ou $x = \frac{2h}{3}$, de sorte que le

rapport du premier terme au suivant est

$$e^{24\frac{\pi^2}{h^2}Dt}.$$

Ce rapport devient supérieur à 100 au bout d'un temps trois fois plus court que celui que nous venons de calculer pour un niveau quelconque.

On peut même former une combinaison d'observations qui varie suivant l'exponentielle du premier terme, presque dès le début de l'expérience.

Considérons les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ aux niveaux

$$x = \frac{h}{2}, \qquad x = \frac{h}{3}, \qquad x = \frac{h}{6},$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{6}} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h}\left(\frac{1}{2}e^{-\frac{\pi^2}{h^2}Dt} - e^{-9\frac{\pi^2}{h^2}Dt} + \frac{1}{2}e^{-25\frac{\pi^2}{h^2}Dt} - \ldots\right),$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{3}} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h}\,\frac{\sqrt{3}}{2}\left(e^{-\frac{\pi^2}{h^2}Dt} - e^{-25\frac{\pi^2}{h^2}Dt} - \ldots\right),$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{2}} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h}\left(e^{-\frac{\pi^2}{h^2}Dt} + e^{-9\frac{\pi^2}{h^2}Dt} + e^{-25\frac{\pi^2}{h^2}Dt} + \ldots\right).$$

Formons la somme

$$\sum = \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{6}} + \sqrt{3}\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{3}} + \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{2}}.$$

Après la somme des premiers termes, on ne trouve plus que les termes à partir du rang

$$e^{-121\frac{\pi^2}{h^2}Dt}.$$

En négligeant ces termes on peut écrire

$$\sum = \frac{6(c_1 - c_2)}{h}e^{-\frac{\pi^2}{h^2}Dt}.$$

Ainsi, par des observations presque immédiates (15 fois plus rapprochées que l'époque de la réalisation de la loi

sinusoïdale) on pourra obtenir une vérification de la loi élémentaire et des calculs développés jusqu'ici, en même temps qu'on aura les éléments permettant la détermination de D.

Nous donnons plus loin le Tableau résumant les résultats d'une expérience faite dans la cuve déjà employée dans le premier essai cité; cette cuve était remplie moitié d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,4 (¹), et d'eau pure dans l'autre moitié.

Les observations ont été faites depuis la deuxième heure aux niveaux $\frac{h}{6}, \frac{h}{3}, \frac{h}{2}, \frac{2h}{3}, \frac{5h}{6}$; les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ sont indiquées dans les colonnes marquées Δ. On a doublé la somme indiquée précédemment en faisant

$$\sum = 2\Delta_{\frac{h}{2}} + \sqrt{3}\left(\Delta_{\frac{h}{3}} + \Delta_{\frac{2h}{3}}\right) + \Delta_{\frac{h}{6}} + \Delta_{\frac{5h}{6}},$$

ceci pour des raisons d'exactitude dont nous parlerons plus loin; enfin les dernières colonnes contiennent les logarithmes naturels de Σ, leur variation, et le taux de cette variation par seconde.

Heures.	$\Delta_{\frac{h}{6}}$.	$\Delta_{\frac{h}{3}}$.	$\Delta_{\frac{h}{2}}$.	$\Delta_{\frac{2h}{3}}$.	$\Delta_{\frac{5h}{6}}$.	Σ.	$L\Sigma$.	$\delta L\Sigma$.	$\frac{\delta L\Sigma}{t'-t}$
2.....	50	470	1021	420	48	3690	8,214	»	»
5.....	172	500	659	460	160	3310	8,102	0,112	1,04
8.....	205	444	538	416	198	2967	7,996	0,106	0,98
12.....	206	368	432	362	207	2541	7,841	0,155	1,03
24.....	135	240	275	236	137	1646	7,406	0,435	1,01
32.....	103	180	205	176	102	1233	7,117	0,289	1,02
48.....	60	103	120	100	60	1713	6,568	0,549	0,94

La constance de la variation du logarithme de Σ dans l'unité de temps est suffisamment nette et justifie bien les calculs.

(¹) Les concentrations sont exprimées numériquement en équivalent-gramme par litre.

De cette valeur du taux de variation de $L\Sigma$, égale en moyenne à 10^{-5}, on conclut pour la valeur du coefficient de diffusion

$$D = \frac{\overline{5.2}^2}{\pi^2} 10^{-5} = 2,73 \times 10^{-5}.$$

Si l'on considère maintenant d'une façon particulière les variations logarithmiques des quantités séparées

$$\Delta_{\frac{h}{2}}, \quad \left(\Delta_{\frac{h}{3}} + \Delta_{\frac{2h}{3}}\right), \quad \left(\Delta_{\frac{h}{6}} + \Delta_{\frac{5h}{6}}\right),$$

on va y trouver encore une vérification des calculs.

Les Tableaux suivants détaillent ces variations :

	Heures.	Δ.	$L\Delta$.	$\delta L\Delta$.	$\frac{\delta L\Delta}{t'-t} \times 10^3$.
$\Delta_{\frac{h}{2}}$	2...	1021	6,909	»	»
	5...	659	6,491	0,418	3,87
	8...	538	6,288	0,203	1,87
	12...	432	6,068	0,220	1,53
	24...	275	5,617	0,451	1,04
	32...	205	5,323	0,294	1,05
	48...	120	4,787	0,536	0,93
$\Delta_{\frac{h}{3}} + \Delta_{\frac{2h}{3}}$	2....	890	6,791	»	»
	5....	960	6,867	—0,076	—0,07
	8....	860	6,757	0,110	1,02
	12....	730	6,593	0,164	1,13
	24....	476	6,165	0,428	0,98
	32....	356	5,875	0,290	1,04
	48....	203	5,313	0,562	0,98
$\Delta_{\frac{h}{6}} + \Delta_{\frac{5h}{6}}$	2....	98	4,585	»	»
	5....	332	5,805	—0,220	—2,04
	8....	403	5,999	—0,194	—1,80
	12....	413	6,023	—0,024	—0,17
	24....	272	5,606	0,417	0,96
	32....	205	5,323	0,288	1,01
	48....	120	4,787	0,536	0,93

On voit dans ces Tableaux que la somme $\Delta_{\frac{h}{3}} + \Delta_{\frac{2h}{3}}$ a un taux de variation logarithmique constant depuis la cin-

quième heure, tandis que cela ne se produit qu'au delà de la douzième pour les autres observations.

Le calcul que nous avons fait conduisait à une valeur du temps limite nécessaire à cette réalisation à un niveau quelconque

$$t > 0,058\,\frac{h^2}{D},$$

ou $t > 16$ heures en y introduisant les valeurs de h et de D.

Pour les observations faites aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, le calcul indique un temps limite trois fois moindre, soit 5 heures environ. Ces résultats du calcul se trouvent parfaitement vérifiés par l'expérience précédente.

Nous avons donc ainsi vérifié expérimentalement, d'une façon aussi bonne qu'on pouvait l'espérer, les lois calculées pour la diffusion dans une cuve parallélépipédique.

ÉTUDE DE L'OBSERVATION OPTIQUE.

Nous avons indiqué déjà, d'après Wiener, une démonstration simple du fait qu'un rayon lumineux s'incline d'une quantité proportionnelle à μ', en traversant une cuve où la réfringence varie avec la hauteur.

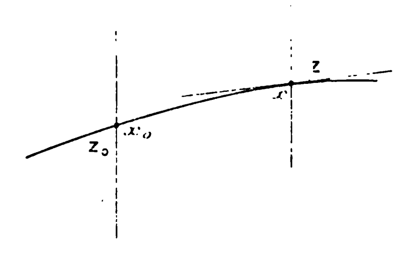
Dans les limites de concentration où nous sommes tenu d'opérer pour satisfaire aux conditions des calculs du Chapitre précédent, la dérivée $\frac{du}{dx}$ est toujours très exactement proportionnelle à la dérivée de la concentration $\frac{dc}{dx}$. Cette dernière est donc connue, à un facteur près, par la mesure directe de l'abaissement du rayon lumineux.

Mais il n'est pas inutile de discuter en détail les circonstances de l'observation optique pour bien connaître les conditions d'une exacte détermination de μ'.

Nous donnerons d'abord l'expression de la trajectoire d'un rayon lumineux traversant la cuve à diffusion dans un plan vertical.

Prenons comme axe des coordonnées le niveau supérieur du milieu à concentration variable et la trace de la face d'entrée du rayon. Supposons le rayon lumineux entrant

Fig. 2.



au point du niveau x_0 et faisant avec la verticale un angle z_0 (*fig.* 2); soit μ_0 l'indice en ce niveau.

L'équation différentielle de la trajectoire du rayon lumineux est donnée par la condition

$$\mu \sin z = \text{const.} = \mu_0 \sin z_0,$$

z étant l'angle du rayon avec la verticale en un point quelconque où l'indice a pour valeur μ. On a donc

$$\frac{dy}{dx} = -\tang z = \frac{-\frac{\mu_0}{\mu}\sin z_0}{\sqrt{1-\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\sin^2 z_0}}.$$

Si l'on fait l'hypothèse que sur tout le parcours du rayon on peut écrire

$$\mu = \mu_0 + \mu'(x - x_0),$$

la dérivée de μ' étant généralement du même ordre de grandeur que μ', cela revient à supposer que $(x - x_0)$ reste assez petit pour que son carré soit négligeable.

Avec cette condition, il est facile d'établir l'équation de

la trajectoire. Il vient

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{\mu_0 \sin z_0}{\sqrt{\mu^2 - \mu_0^2 \sin^2 z^0}} = \frac{\mu_0 \sin z_0}{\sqrt{\mu_0 \cos^2 z_0 + 2\mu_0 \mu'(x - x_0)}},$$

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{\sin z_0}{\sqrt{\cos^2 z_0 + 2\frac{\mu'}{\mu_0}(x - x_0)}}.$$

L'intégrale de cette équation, où l'on envisage μ' comme indépendant de x, est

$$y = -\frac{\mu_0}{\mu'} \sin z_0 \sqrt{\cos^2 z_0 + 2\frac{\mu'}{\mu_0}(x - x_0)} + C.$$

Pour $x = x_0$, on a $y = 0$, ce qui donne

$$C = \frac{\mu_0}{\mu'} \sin z_0 \cos z_0.$$

L'équation développée de la trajectoire s'écrit donc

$$y^2 - \frac{2\mu_0}{\mu'} \sin z_0 \cos z_0 y = 2\frac{\mu_0}{\mu'} \sin^2 z_0 (x - x_0).$$

C'est une parabole. Si a est la longueur de la cuve traversée, l'angle de sortie du rayon avec la verticale a pour valeur

$$\operatorname{tang} z_a = \left(\frac{dy}{dx}\right)_a = \frac{\sin z_0}{\sqrt{\cos^2 z_0 + \frac{2\mu'}{\mu_0}\left(\frac{\mu'}{2\mu_0}\frac{a^2}{\sin^2 z_0} - \cot z_0 a\right)}}$$

$$= \frac{\sin^2 z_0}{\sin z_0 \cos z_0 - \frac{\mu'}{\mu_0} a}.$$

En renversant les rapports, on peut écrire cette relation sous la forme

$$\cot z_a = \cot z_0 - \frac{\mu'}{\mu_0} \frac{a}{\sin^2 z_0},$$

ou

$$\cot z_0 - \cot z_a = \frac{\mu'}{\mu_0} \frac{a}{\sin^2 z_0}.$$

Pour que la déviation $z_0 - z_a$ puisse être considérée comme proportionnelle à μ', il faut que ces angles soient assez voisins de $\frac{\varpi}{2}$ pour que leurs cotangentes se confondent avec les arcs complémentaires, le sinus de z_0 pouvant alors être pris égal à l'unité.

On écrira alors, pour la valeur de l'angle de déviation,

$$\alpha = a \frac{\mu'}{\mu_0},$$

comme nous l'avions indiqué précédemment.

Si nous rentrons maintenant dans le détail de l'observation, il faut remarquer tout d'abord qu'on n'isole pas un rayon lumineux.

Pour définir une direction de rayon lumineux, nous avons employé le dispositif suivant. En avant ou en arrière de la cuve, sur laquelle tombe un faisceau de lumière horizontal, on place une lame de verre argentée; on a tracé dans l'argenture deux traits horizontaux voisins qui forment un système de fentes de Young, et l'on observe le centre des interférences produites par ce système.

La largeur d'une frange d'interférence n'est que la moitié de la tache blanche que donnerait un faisceau lumineux de même largeur que l'intervalle des deux fentes tombant sur un objectif placé dans le plan de ces fentes, et dont le foyer serait à la distance où l'on observe les interférences. C'est cette supériorité de définition qui nous a fait choisir ce procédé d'observation.

Quelle est alors la signification du déplacement du centre des interférences?

On pourrait, en quelque sorte, appliquer à chacune de ces fentes le calcul que nous venons de développer pour un rayon supposé simple et conclure que, pour la lumière issue de chacune d'elles, la surface d'onde a été déviée d'un angle exprimé par $a \frac{\mu'}{\mu_0}$.

Si les deux points sont assez voisins pour admettre une valeur commune de μ', le centre des interférences est simplement déplacé dans la direction normale du nouveau plan d'onde, et la valeur de ce déplacement mesurera μ'.

Si pour ces deux points les deux valeurs de μ' sont différentes, le centre des interférences sera dans la direction de la bissectrice de l'angle formé par les deux ondes inégalement déviées, et la valeur du déplacement des franges mesurera la moyenne des deux valeurs de μ', ou encore la valeur de μ' correspondant au niveau équidistant des deux fentes qui servent à former les interférences.

Pour pénétrer plus avant dans le mécanisme de cette méthode d'observation, nous pouvons chercher l'expression de chemin optique correspondant à la traversée de la cuve par le rayon dont nous avons établi précédemment la trajectoire.

Ce chemin est la valeur de l'intégrale

$$\int_0^a \mu \, ds,$$

ds représentant l'élément de longueur de la trajectoire.

On a

$$\int_0^a \mu \, ds = \int_0^a \frac{\mu \, dy}{\sin z} = \int_0^a \frac{\mu^2}{\mu_0 \sin z_0} dy,$$

$$\int_0^a \mu \, ds = \int_0^a \left[\frac{\mu_0}{\sin z_0} + \frac{2\mu'}{\sin z_0}(x - x_0) \right] dy.$$

En tenant compte de l'équation de la trajectoire donnée plus haut, cette intégrale s'écrira

$$\int_0^a \left(\frac{\mu_0}{\sin z_0} + \frac{\mu'^2}{\mu_0 \sin^3 z_0} y^2 - \frac{2\mu' \cos z_0}{\sin^2 z_0} y \right) dy.$$

Sa valeur est

$$\int_0^a \mu \, ds = a^3 \frac{\mu'^2}{3\mu_0 \sin^3 z_0} - a^2 \frac{\mu' \cos z_0}{\sin^2 z_0} + a \frac{\mu_0}{\sin z_0}.$$

Dans les limites d'approximation qu'on s'est imposées, cette valeur prend la forme simplifiée

$$a\mu_0\left(1 - ai_0\frac{\mu'}{\mu_0} + \frac{a^2}{3}\frac{\mu'^2}{\mu_0^2}\right),$$

en appelant i_0 le complément de z_0, c'est-à-dire l'angle du rayon avec l'horizontale à son entrée dans la cuve.

Pour un rayon pénétrant dans la cuve en un point très voisin x_1, on aura un chemin optique différant du précédent de la quantité

$$a\mu'(x_1 - x_0)\left(1 - ai_0\frac{\mu'}{\mu_0} + \frac{a^2}{3}\frac{\mu'^2}{\mu_0^2}\right)$$
$$+ a\mu_0(x_1 - x_0)\frac{d}{dx}\left(1 - ai_0\frac{\mu'}{\mu_0} + \frac{a^2}{3}\frac{\mu'^2}{\mu_0^2}\right).$$

Les quantités $a\dfrac{\mu'}{\mu_0}$ et i_0 sont toutes deux petites et du même ordre de grandeur, en général, $\frac{1}{100}$ par exemple. La première partie de la variation du chemin optique se réduit donc à $a\mu'(x_1 - x_0)$.

Quant à la seconde partie, elle est évidemment d'un ordre de grandeur supérieur à celui des quantités négligées dans la première. Les quantités entre parenthèses sont les mêmes, et la dérivée est du même ordre de grandeur que la quantité elle-même.

Dans la première partie, le facteur μ' est plus petit que le facteur μ qui lui correspond dans la seconde.

Toutefois, si l'on considère le produit

$$a\mu_0(x_1 - x_0)\frac{d}{dx}\left(ai_0\frac{\mu'}{\mu_0}\right),$$

par exemple, il est cependant négligeable vis-à-vis de

$$a\mu'(x_1 - x_0),$$

puisque le produit $i_0\dfrac{\mu'}{\mu_0}$ est infiniment petit du second ordre, tandis que μ' l'est du premier. La même raison

permet de négliger

$$a\mu_0(x_1-x_0)\frac{d}{dx}\left(\frac{a^2}{3}\frac{\mu'^2}{\mu^2}\right).$$

L'expression

$$a\mu'(x-x_0)$$

peut donc bien représenter seule la différence du chemin optique entre les deux rayons entrés aux niveaux x_0 et x_1, sous la réserve formelle que l'angle i_0 est très petit.

Cette différence de chemin optique correspond dans la cuve à une longueur réelle

$$a\frac{\mu'}{\mu_0}(x_1-x_0)$$

et, par suite, le front d'onde de ces rayons s'est incliné d'un angle

$$\alpha = a\frac{\mu'}{\mu_0},$$

comme on l'a déjà trouvé précédemment.

Pour atténuer l'importance des restrictions apportées au calcul en considérant la variation de niveau dans le trajet du rayon comme une quantité infiniment petite, on pourra tenir compte des observations suivantes :

La cuve de diffusion étant remplie exactement par moitié des deux solutions en expérience, on observe le couple de rayons au milieu de la hauteur de la cuve, c'est-à-dire donnant la déviation maxima, ou bien on observe simultanément deux couples de rayons à égale distance des extrémités de la cuve, et l'on ajoute les deux observations.

Dans le cas de la déviation maxima, les variations de μ deviennent elles-mêmes négligeables, et il importe moins que le rayon subisse un déplacement plus fort.

Dans le second cas, on peut remarquer qu'à égale distance des extrémités la fonction sinusoïdale qui exprime μ' *a la même valeur*; ses variations sont égales, mais de *signe* contraire.

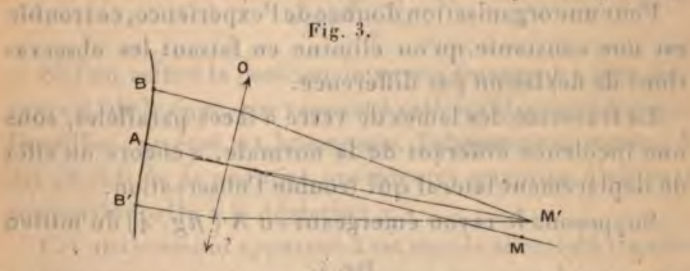
En ajoutant les observations faites en ces points symétriques, on compensera donc probablement les effets tenant à ces variations, lorsque le rayon s'écarte du niveau d'entrée.

Nous avons encore défini la position du rayon de déviation maximum par le procédé suivant. Le faisceau de lumière parallèle, horizontal, tombant librement sur la cuve, est reçu à la sortie sur l'objectif d'une lunette visant à l'infini.

Au foyer, on observe, au lieu d'une ligne focale, une bande lumineuse, terminée par une frange brillante accompagnée de franges de diffraction.

Si l'on considère la surface de l'onde à la sortie de la cuve de diffusion, sa forme sera semblable à la courbe des concentrations du milieu traversé, telle que BB (*fig.* 3)

Fig. 3.



présentant un point d'inflexion en A, point de déviation maximum.

Dans la direction AM normale à la tangente d'inflexion, on a évidemment un maximum de lumière, frange brillante. En un point M' au-dessus de M, dans le plan focal de l'objectif O, il y a superposition des effets de deux portions d'onde B et B' où les normales sont parallèles à OM', et ces effets, s'ajoutant ou se détruisant, produisent des franges alternativement obscures et brillantes.

Ces franges signalées par M. Gouy (*Comptes rendus*, t. XC, 1880, p. 307) sont d'une observation très commode en lumière homogène et donnent sans ambiguïté la position du rayon de déviation maxima.

Nous avons encore à examiner l'importance de quelques autres sources d'erreur liées à ces procédés d'observation.

Les calculs développés jusqu'ici se rapportent seulement à l'espace limité par deux plans verticaux contenant le milieu diffusant.

Dans la réalisation, cette limitation se fait par des faces de verre parallèles et planes. Quel trouble apportera dans l'observation un défaut de parallélisme entre les différents plans de séparation des milieux?

Le défaut de parallélisme fait que le rayon traverse un prisme d'angle toujours faible d'ailleurs.

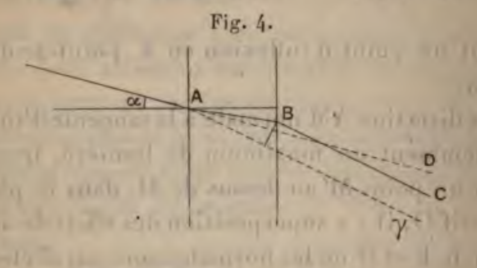
Comme l'incidence est toujours voisine de la normale aux faces de ces prismes, chacun de ces milieux donne une déviation propre, indépendante de l'incidence $(n-1)\omega$, si ω est l'angle d'un tel prisme et n son indice.

Pour une organisation donnée de l'expérience, ce trouble est une constante qu'on élimine en faisant les observations de déviation par différence.

La traversée des lames de verre à faces parallèles, sous une incidence différant de la normale, a encore un effet de déplacement latéral qui trouble l'observation.

Supposons le rayon émergeant en A (*fig.* 4) du milieu

Fig. 4.



où se fait la diffusion, et traversant la lame, supposée à faces parallèles, fermant ce milieu. Soit α l'inclinaison du rayon sur l'horizontale; on peut supposer que c'est la déviation déterminée par la traversée de la cuve de diffusion, et α s'exprimera par $a\frac{\mu'}{\mu_0}$.

L'indice du milieu diffusant est μ_0, celui du verre, n; le rayon sort de la lame de verre suivant BC, faisant avec l'horizontale un angle $\mu_0 \alpha$.

Mais le rayon a été relevé dans l'espace en BC, alors qu'en l'absence de cette lame de verre il eût occupé la position Aγ. La distance entre BC et Aγ s'exprime en multipliant l'épaisseur e de la lame de verre par l'angle BAγ.

On a

$$\mathrm{DAB} = \alpha\left(1 - \frac{\mu_0}{n}\right),$$

$$\mathrm{DA}\gamma = \alpha(\mu_0 - 1)$$

et

$$\mathrm{BA}\gamma = \alpha\left(\mu_0 - \frac{\mu_0}{n}\right) = \mu_0 \alpha\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Le déplacement latéral du rayon a donc pour valeur

$$e \mu_0 \alpha \frac{n-1}{n}.$$

Si l'on relève la position du rayon émergent à une distance L de la cuve, par rapport à celle qu'il occupe lorsque le milieu traversé est homogène, l'abaissement mesuré Δ est affaibli de la quantité précédente, quantité d'ailleurs proportionnelle à la déviation α.

Cet abaissement apparent Δ est encore affecté du trouble apporté par la variation de position du rayon lumineux à l'intérieur même de la cuve de diffusion. On peut, d'ailleurs, se rendre compte par l'équation de la trajectoire des rayons que ces variations sont, elles aussi, proportionnelles à μ' ou à la déviation vraie α.

Ainsi la quantité Δ, qu'on observera, diffère de celle qui correspondrait à la véritable déviation par une quantité qui est proportionnelle à cette déviation.

On peut donc poser

$$\mathrm{L} \mu_0 \alpha = \Delta + k \mu_0 \alpha,$$

k étant facteur constant, et l'on en tire

$$\alpha = \frac{\Delta}{\mu_0} \frac{1}{\mathrm{L} - k}.$$

Comme on a $\mu' = \frac{\mu_0 \alpha}{a}$, on en déduit

$$\mu' = \frac{\Delta}{a} \frac{1}{L - k}.$$

S'il était nécessaire de connaître la valeur absolue de μ', il faudrait déterminer les éléments de calcul de ce facteur de correction k. Mais nous avons vu dans le Chapitre précédent que, le coefficient de diffusion se calculant par la différence des logarithmes de $\frac{dc}{dx}$, on peut utiliser aussi bien des valeurs simplement proportionnelles à cette quantité, l'effet du facteur de proportionnalité s'éliminant par la différence des logarithmes.

La quantité Δ, résultat direct de l'observation, pourra donc remplacer μ' ou $\frac{dc}{dx}$, qui lui sont toujours proportionnels, et servira sans correction au calcul du coefficient D.

Enfin, il nous faut signaler un dernier trouble apporté dans les observations des franges d'interférence définissant le rayon lumineux dévié, lorsqu'on opère en lumière blanche, ce qui est le cas ordinaire.

Par suite de la dispersion dans le milieu traversé, dès que le système de franges est dévié, il cesse d'être symétriquement coloré et, pour une déviation convenable, l'achromatisme aura gagné un rang dans le système de franges considéré. A ce moment on évaluerait le déplacement du rayon lumineux en excès de la largeur d'une frange entière.

On peut calculer que le rayon lumineux traversant de l'eau ou une solution aqueuse, la frange achromatique avance d'un rang pour un déplacement égal à 15 largeurs de frange, quand on les observe avec une lunette. Si l'on photographie les franges, cette avance d'un rang se produit pour un déplacement de 10 largeurs de frange.

Dans nos expériences, les déplacements observés n'atteignaient généralement pas cette grandeur. En tout cas, il n'y a aucune ambiguïté pour les faibles déviations, et la simple inspection des observations intermédiaires, dans l'ensemble d'une expérience, permet d'éviter une erreur de cette nature qui constituerait une véritable discontinuité dans la suite des observations.

ORGANISATION DES EXPÉRIENCES.

Le dispositif général de l'expérience a pour but de mesurer la déviation d'un rayon lumineux pénétrant horizontalement dans la cuve où se produit la diffusion.

Nous l'avons réglé de la façon suivante :

Une fente A (*fig.* 5), éclairée par une source de lumière,

Fig. 5.

est placée au foyer d'une lentille L de façon à former avec elle un collimateur donnant un faisceau de lumière horizontal dans lequel est interposée la cuve CDEF, de forme parallélépipédique. Cette cuve est, en tout cas, limitée, à l'entrée et à la sortie des rayons, par des glaces parallèles, CD, EF. L'une de ces glaces est argentée extérieurement, et l'on a tracé deux traits horizontaux, distants de 1^{mm} environ, de part et d'autre de chacun des niveaux où l'on veut mesurer les déviations de rayons lumineux.

Ces traits forment des systèmes de fentes de Young, et en un point G, au delà de la cuve, on observe au cathétomètre les systèmes de franges d'interférence, où on les photographie sur une plaque sensible.

En dehors des essais dont nous avons cité certains résul-

tats pour la vérification des lois calculées de la diffusion, nous avons fait un certain nombre d'expériences pour la détermination des constantes de diffusion de quelques substances.

Nous avons fait remarquer que, pour cette application spéciale, il était convenable de choisir un mode expérimental diminuant le plus possible la durée des expériences; de plus, il faut réaliser les conditions d'observation qui permettent la plus grande approximation possible.

Nous avons établi déjà que, pour diminuer les délais d'observation, il faut remplir la cuve au début de l'expérience, par moitié de chacun des liquides qui diffusent vis-à-vis l'un de l'autre, et faire l'observation des dérivées de la concentration aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$.

Le temps qui s'écoule entre le début de l'expérience et la première observation utilisable varie comme le carré de la hauteur de la cuve; on a donc intérêt à réduire cette hauteur.

Nous employons, pour définir les rayons lumineux, deux systèmes de traits divisant la hauteur de la cuve en tiers et les traits de chaque système sont séparés par un intervalle de 1^{mm} (c'est ce qui nous a paru répondre aux observations les plus commodes). L'observation est rapportée à la position moyenne de ces systèmes de traits; il ne faut pas que l'intervalle des traits prenne une importance trop considérable par rapport à la hauteur totale de la cuve, et de ce fait cette hauteur ne peut être diminuée à l'excès.

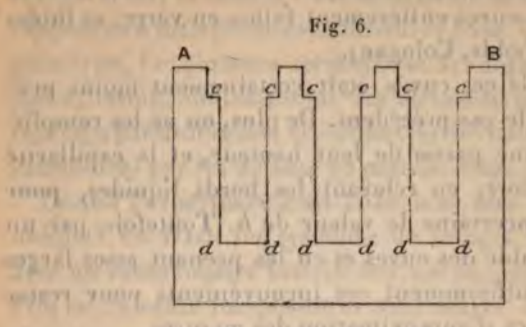
Nous nous sommes tenu à des cuves de 3^{cm} de hauteur totale. Dans ces conditions, la position moyenne des systèmes de traits ne diffère de chacun d'eux que de $\frac{1}{60}$ de ..., et il est bien sûr qu'il ne peut en résulter d'erreur sensible.

On a employé des cuves de modèles différents.

Pour les liquides ne réagissant pas sensiblement sur le

cuivre, on a taillé à la raboteuse, dans un bloc parallélépipédique de bronze, des gorges profilées suivant le dessin de la figure 6. Les faces intérieures étaient ensuite dorées

Fig. 6.



galvaniquement, mais cette précaution n'arrête pas l'action chimique si elle est un peu intense, et si l'expérience dure longtemps. Des lames de glace, mastiquées à la cire sur les sections de ce bloc, fermaient les cuves.

Chaque cuve d'expérience était constituée par la gorge *ccdd*, dont la hauteur totale était de 3^{cm} et la largeur 1^{cm}. La longueur, dans le sens de la traversée des rayons, était de 5^{cm} ou de 20^{cm}.

Les cuves remplies étaient parfaitement limitées à la partie supérieure par des lames de verre reposant sur les épaulements *cccc*; une autre lame mastiquée sur les bords supérieurs AB arrêtait toute évaporation.

Avec ces trois cuves accouplées, que nous venons de décrire, on poursuivait trois expériences simultanées en photographiant la position des franges d'interférence données par deux couples de traits aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$. Ces traits étaient faits avec le secours d'une machine à diviser, de façon que l'écart des deux systèmes fût très exactement le tiers de la hauteur totale de la cuve. Avec cette précaution, un petit écart dans la position vraie de ces traits était compensé dans l'addition des résultats, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, par le changement de

sens des variations de la fonction sinusoïdale à égale distance des extrémités.

Pour les liquides réagissant sur le cuivre, il a fallu employer des cuves entièrement faites en verre, et lutées à chaud (Leybolds, Cologne).

La forme de ces cuves était certainement moins précise que dans le cas précédent. De plus, on ne les remplissait que sur une partie de leur hauteur, et la capillarité intervenait alors, en relevant les bords liquides, pour rendre plus incertaine la valeur de h. Toutefois, par un choix convenable des cuves et en les prenant assez larges on atténue suffisamment ces inconvénients pour rester dans les limites d'approximation des mesures.

Une cuve de cette espèce, fréquemment employée, avait 55^{mm} de longueur dans le sens de la traversée des rayons, et 40^{mm} de largeur. La hauteur totale était de 39^{mm}, mais on ne l'utilisait que sur 3^{cm}, ou même 1^{cm} seulement, comme nous le verrons plus loin.

La mesure des déviations des franges d'interférence a été faite par deux procédés.

Avec les trois cuves accouplées, on photographiait à un

Fig. 7.



instant donné les systèmes de franges d'interférence, comme le montre la figure 7. Dans cette figure, on voit, en plus des six systèmes de franges correspondant aux trois cuves d'expérience, quatre systèmes latéraux, provenant des

mêmes couples de traits tracés sur la face d'entrée de la cuve, et débordant de chaque côté du bloc. On relevait, au comparateur, la distance des interférences des cuves, par rapport aux interférences extérieures fixes. Une photographie faite, l'expérience terminée et les liquides mélangés par agitation, donnait tous les éléments nécessaires du repérage par différence, éliminant les déviations constantes introduites par les défauts de parallélisme.

Quand l'expérience était faite dans une cuve de verre unique, on visait les systèmes de franges d'interférence avec un cathétomètre installé sur un support bien fixe, et l'on en relevait les positions successives dans l'espace, ainsi que celles correspondant aux rayons non déviés quand la cuve contenait la solution rendue homogène par agitation à la fin de l'expérience. L'observation se faisait en général à 2^m de la cuve, les franges d'interférence ayant alors une largeur de l'ordre du millimètre.

CONDITIONS DE RÉGULARITÉ DES EXPÉRIENCES.

La condition qui est la base même de nos lois calculées pour la diffusion dans une cuve parallélépipédique, c'est que, dans le cours de l'expérience, le coefficient D peut être envisagé comme constant.

Cette condition se réalise en ne faisant diffuser, vis-à-vis l'une de l'autre, que des solutions présentant une faible différence de concentration. Comme la déviation s'exprime par la formule $a\mu'$, on voit qu'on peut compenser la faiblesse des variations de μ par une augmentation de la longueur traversée a, dans le liquide diffusant.

En fait, pour les concentrations moyennes ou fortes, que nous avons expérimentées, on ne dépassait pas, pour les deux solutions mises en présence dans une même cuve, une différence de 0,2 équivalent-gramme dans la concentration. Dans ces limites la constance de D paraît devoir

être suffisante, sauf peut-être pour les cas extrêmes de variation très rapide que l'on rencontre avec les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés.

Pour expérimenter les solutions les plus diluées, on a employé des cuves de 20^{cm} de longueur, ce qui a permis d'atteindre, pour la solution saline diffusant vis-à-vis de l'eau, les concentrations 0,02 et même inférieures. Mais dans ce cas la déviation du rayon lumineux peut atteindre à l'intérieur de la cuve un demi-millimètre, et, à ce point de vue, on ne pourrait pas pousser trop loin l'allongement de la cuve sans amener une incertitude très forte dans l'application des calculs que nous avons faits sur la marche des rayons.

Naturellement, la température de la salle d'expériences doit être maintenue aussi constante que possible, moins encore par suite de la variation de D avec la température que pour éviter les courants de convection créés par des variations de température trop rapides. Les expériences sur les solutions diluées présentent de ce fait une difficulté toute particulière; la différence de densité admise entre les solutions mises en présence est forcément limitée par cette difficulté, et l'expérience demande à être menée le plus rapidement possible.

Nos expériences ont été faites dans des sous-sols qui ne se mettaient que lentement en équilibre de température avec l'extérieur, de sorte que la variation de température était, en général, inférieure à $0^{o},1$ par jour.

On a pris dans la mise en marche de ces expériences toutes les précautions usuelles dans l'étude de ces phénomènes.

La contenance de la cuve étant jaugée au préalable, on introduisait un demi-volume de la solution la plus légère. Puis on faisait arriver une quantité égale de la solution la plus lourde, par un tube effilé qui descendait *au fond* de la cuve. Le tube était retiré ensuite, et la cuve

recouverte. Pour mastiquer facilement le couvercle, les bords de la cuve étaient enduits au préalable d'une couche de suif fondu, la lame de fermeture appliquée après avoir été chauffée légèrement.

Ces opérations ne vont pas sans apporter un certain trouble au début de l'expérience. Mais, le mode de calcul que nous avons adopté étant précisément indépendant des circonstances initiales, cela ne peut gêner notre détermination du coefficient de diffusion.

CIRCONSTANCES D'OBSERVATION LES PLUS FAVORABLES.

Pour achever de déterminer les circonstances d'observation qui nous donneront la meilleure approximation, rappelons que le temps au bout duquel nous obtenons la variation logarithmique linéaire de $\frac{dc}{dx}$, en un niveau quelconque, est donné par la formule

$$t = 0,058\,\frac{h^2}{D}.$$

Dans nos expériences $h = 3$, et pour une valeur de D égale à 10^{-5}, on a

$$t = 52200 \text{ secondes.}$$

Les observations étant faites aux niveaux particuliers $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, on peut les commencer après un temps trois fois moindre, soit 17400 secondes ou 5 heures environ.

Ce temps variera en raison inverse de D.

Pour connaître le temps le plus favorable de l'observation qui doit mettre fin à l'expérience, nous allons chercher les conditions du minimum de l'erreur relative dans le calcul de D.

On a

$$D = \frac{L\Delta_1 - L\Delta_2}{t_2 - t_1},$$

Δ_1 et Δ_2 étant les valeurs des déviations observées aux temps t_1 et t_2.

En différentiant par rapport à Δ_2 et supposant l'intervalle $t_2 - t_1$ libre de toute erreur appréciable, on a

$$\frac{dD}{D} = \frac{\varepsilon\left(\frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_2}\right)}{L\Delta_1 - L\Delta_2} = \frac{\varepsilon(\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1\Delta_2 L\frac{\Delta_1}{\Delta_2}},$$

en désignant par ε l'erreur absolue sur la valeur mesurée de Δ_2.

Plus on attendra pour faire la seconde observation, plus le numérateur sera petit, mais le dénominateur passe par une valeur maxima lorsque

$$L\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 1,$$

ce qui correspond à $\Delta_1 = 3\Delta_2$ environ.

Il conviendra donc de choisir le temps d'observation t_2 de façon que Δ_2 satisfasse à cette condition.

Si l'on remarque que les valeurs de Δ_1 et Δ_2 sont entre elles comme les valeurs des exponentielles

$$e^{-\frac{\pi^2}{h^2}Dt_1} \quad \text{et} \quad e^{-\frac{\pi^2}{h^2}Dt_2},$$

la condition énoncée plus haut s'écrira

$$D\frac{\pi^2}{h^2}(t_2 - t_1) = 1$$

ou

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{D}\frac{h^2}{\pi^2}.$$

Pour les cuves de 3^{cm} de hauteur, avec un coefficient D égal à 10^{-5} on trouve :

$$t_2 - t_1 = 90000 \text{ secondes},$$

soit 25 heures.

Le temps t_1 compté à partir du début de l'expérience étant de 5 heures au minimum, on voit que l'expérience

durera au total 30 heures, pour obtenir le minimum d'erreur relative sur D.

Ce temps varie, nous le rappelons, en raison inverse de D.

Cette durée n'est pas très considérable, surtout comparée aux méthodes employées dans la plupart des expériences antérieures sur ces phénomènes. Toutefois, comme les causes qui entraînent les courants de convection sont d'autant plus pernicieuses que la durée de l'expérience est plus longue, on a cherché à réduire encore plus cette durée totale, surtout pour l'examen des solutions diluées. C'est ce qui nous a amené à l'emploi de la méthode d'observation spécialement relative au rayon de déviation maxima.

Le faisceau lumineux qui a traversé librement la cuve d'expérience est reçu sur une lunette visant à l'infini et munie dans son plan focal d'un micromètre mobile. On repère par le fil micrométrique les positions successives de la frange brillante qui marque la direction la plus déviée, et la position de l'image du collimateur lorsque la solution est rendue homogène, après agitation de la masse liquide à la fin de l'expérience. On mesure ainsi les valeurs successives de $\Delta_{max.}$. Les raisons qui s'opposaient à une diminution trop considérable de la hauteur de la cuve pour notre premier dispositif expérimental ont disparu dans cette nouvelle façon de procéder, et l'on a pu réduire la hauteur totale de liquide dans les cuves à 1^{cm}.

Le temps qui doit s'écouler après le début de l'expérience pour obtenir la variation de $\Delta_{max.}$ suivant l'exponentielle simple est donné par

$$t = 0,058\,\frac{h^2}{D};$$

en y faisant $h = 1$, on a pour la valeur de D égale à 10^{-5}

$$t = 5800 \text{ secondes},$$

soit 1 heure 40 minutes.

On peut se rendre compte que le dispositif est avantageux encore au point de vue de la grandeur des déviations observées. En prenant les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ exprimées par les formules du premier Chapitre appliquées à ces cas, et en tenant compte des valeurs du temps limite minimum de la première observation, on voit que la déviation maxima dans la cuve de 1^{cm} de hauteur est à la déviation observée au $\frac{1}{3}$ de la hauteur dans une cuve de 3^{cm} de hauteur dans le rapport de 4 à $\sqrt{3}$, la différence initiale des concentrations étant la même dans les deux cas.

Quant à l'intervalle de temps qui doit séparer la seconde observation de la première, il est donné, dans le cas d'une hauteur de liquide de 1^{cm}, par

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{D}\,\frac{h^2}{\pi^2} = \frac{0,1}{D},$$

soit 10000 secondes en prenant D égal à 10^{-5}.

La durée totale de l'expérience est donc amenée dans ce cas à 4 heures et demie.

Ainsi ce mode opératoire sera doublement avantageux, par la réduction du temps nécessaire à l'expérience, et pour la grandeur des déviations obtenues, ou plutôt pour la facilité qu'on en tirera de diminuer la différence des concentrations initiales en conservant le même ordre de grandeur des quantités à mesurer.

APPROXIMATION DES MESURES.

Avant d'évaluer numériquement les limites d'approximation de nos expériences, nous reproduirons ici quatre Tableaux détaillés d'expériences faites avec le chlorure de sodium.

Le premier Tableau se rapporte à des expériences effectuées dans la cuve de bronze à trois compartiments. Il contient pour chacune des cuves, dans la première colonne, la somme Δ des déviations observées en $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$,

en des temps

$$t_1,\quad t_1 + 28800^s,\quad t_2 + 28800 + 54600^s,$$

La seconde colonne comprend les logarithmes naturels de Δ, la troisième les différences δ de ces logarithmes, et la quatrième ces différences rapportées à l'unité de temps, δ_1.

Enfin la cinquième colonne contient le coefficient de diffusion calculé au moyen de la différence moyenne δ_1 multipliée par le facteur $\frac{h^2}{\pi^2}$.

Les concentrations moyennes sont indiquées contre l'accolade réunissant les nombres relatifs à chaque cuve.

	Δ.	LΔ.	δLΔ.	$\delta_1 L\times 10^7$.	$D\times 10^5$.
$c = 3,9$	821	6,710			
	560	6,328	0,382	133	1,18
	278	5,628	0,700	128	
$c = 1,9$	925	6,830			
	643	6,433	0,364	126	1,12
	334	5,811	0,655	120	
$c = 0,9$	937	6,843			
	651	6,418	0,365	126	1,12
	339	5,826	0,652	120	

Température....... 14°,8.

Le Tableau suivant, arrangé comme le premier, se rapporte à des expériences effectuées dans les mêmes cuves, mais avec d'autres concentrations.

Les nombres de la colonne Δ correspondent aux temps

$$t_1,\quad t_1 + 28800^s,\quad t_1 + 28800 + 57600^s.$$

	Δ.	LΔ.	δLΔ.	$\delta_1 L\times 10^7$.	$D\times 10^5$.
$c = 0,9$	896	6,798			
	620	6,430	0,368	115	1,15
	300	5,704	0,726	126	
$c = 0,5$	950	6,862			
	665	6,500	0,362	125	1,13
	325	5,784	0,716	124	

	Δ.	LΔ.	δLΔ.	$\delta_1 L \times 10^7$.	$D \times 10^5$.
$c = 0,1$	934	6,838			
	657	6,488	0,350	121	1,12
	326	5,787	0,701	122	

Température....... 15°,5.

Le troisième Tableau est relatif à une expérience effectuée dans une cuve en verre de 15cm de longueur et contenant du liquide sur une hauteur de 3cm, les solutions initiales étant l'eau pure, et une solution de NaCl de concentration 0,05.

Les rayons lumineux étaient également définis par deux couples de traits aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, et les franges d'interférence observées au cathétomètre.

Le Tableau est arrangé comme les précédents; les observations inscrites correspondent à des temps

$$t_1, \quad t_1 + 28800^s, \quad t_1 + 28800 + 54600^s,$$

	Δ.	LΔ.	δLΔ.	$\delta_1 L \times 10^7$.	$D \times 10^5$.
$c = 0,025$	772	6,649			
	539	6,290	0,359	124	1,09
	280	5,635	0,655	120	

Température....... 14°,8.

Le dernier Tableau se rapporte à une expérience faite dans la même cuve de verre, avec la même solution, mais en observant la déviation maxima, et le liquide n'occupant qu'une hauteur totale de 0cm,95.

Les temps d'observation successifs, espacés de 1000 secondes, sont inscrits dans la première colonne. Le reste du Tableau est arrangé comme précédemment.

	T.	Δ.	LΔ.	$\delta_1 L\Delta \times 10^7$.	$D \times 10^5$.
$c = 0,025$	2.55 (m s)	1000	6,907		
	3.11.40	889	6,790	117	
	3.28.20	795	6,678	112	
	3.45	707	6,561	117	1,06
	4. 1.40	633	6,450	111	
	4.18.20	566	6,337	113	

Température....... 13°,9.

On voit par ces Tableaux que les écarts bruts des constantes atteignent 5 pour 100, ce qui conduit à une erreur sur la moyenne de 2 pour 100.

Ce chiffre correspond bien d'ailleurs à l'ordre d'approximation qu'on pouvait prévoir en le calculant d'après les écarts absolus que l'on peut commettre sur la mesure de Δ.

L'erreur relative sur D s'exprime, en effet, par la formule

$$\frac{\varepsilon(\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1 \Delta_2 \, L \dfrac{\Delta_1}{\Delta_2}}.$$

On voit, dans les premiers Tableaux, Δ varier entre 900 et 300. L'erreur absolue sur ces nombres, en supposant possible un écart de $\frac{1}{20}$ de frange, correspond à 6 unités, les Δ étant la somme de deux observations, et les franges ayant une largeur d'environ 60 unités.

D'après ces données, l'erreur calculée sera

$$\frac{6 \times 1200}{270000} = 2,7 \text{ pour } 100.$$

Ainsi les écarts dans les résultats de l'observation proviennent seulement de ceux qui affectent les mesures directes; les lois de diffusion que nous avons calculées sont donc parfaitement vérifiées dans le cours de ces expériences.

Toutefois, on ne peut nier que des irrégularités soient possibles, et même fréquentes, dans le cas des expériences sur les solutions diluées, où les liquides en présence ne diffèrent en concentration que de 0,04 à 0,01. Il nous est arrivé quelquefois d'obtenir des résultats d'expérience tout à fait anormaux, même avec une marche régulière. Nous avons attribué ces anomalies à des variations de température trop rapides, qui modifient facilement le processus diffusif dans le cas de ces faibles variations de densité.

Aussi les nombres cités plus loin pour les faibles concentrations ne présentent peut-être pas la même certitude que les autres, sans que d'ailleurs aucun fait certain puisse les révoquer individuellement. Nous n'objectons à leur approximation rien autre chose que la difficulté générale présentée par l'expérience d'où on les tire.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Nous avons rassemblé ici en Tableaux les résultats de l'application de nos méthodes d'observation à quelques substances, acides, bases, sels, et non électrolytes.

La signification des lettres qui surmontent chaque colonne est :

θ pour la température;

c, concentration moyenne de l'expérience;

D le coefficient de diffusion.

Acide chlorhydrique HCl.

θ.	c.	$D \times 10^5$.
19°,4	3,2	4,50
12,8	1,9	3,76
19,4	0,9	3,04
19,4	0,3	2,76
20	0,2	2,73
13,8	0,175	2,34
19,2	0,10	2,50
8	0,02	1,78

Acide azotique.

θ.	c.	$D \times 10^5$.
19°,5	3,9	2,85
19,5	0,9	2,62
19,6	0,4	2,55
19,6	0,1	2,40
8,2	0,02	1,75

Acide sulfurique $\frac{1}{2} SO^4H^2$.

θ.	c.	D × 10⁵.
18°	9,85	2,73
18	4,85	2,20
18,3	2,85	1,86
18,3	0,85	1,56
18,3	0,35	1,54
18,3	0,05	1,52

Acide tartrique $\frac{1}{2} C^4H^6O^6$.

θ.	c.	D × 10⁵.
17°,4	5,95	0,34
»	2,45	0,50
»	0,95	0,57
»	0,35	0,62
»	0,10	0,64
»	0,0125	0,66

Potasse KOH.

θ.	c.	D × 10⁵.
13°,5	3,9	2,81
13,9	0,9	2,17
13,2	0,1	1,98
12,9	0,02	1,92

Soude NaOH.

θ.	c.	D × 10⁵.
12°,0	3,9	1,14
11,4	0,9	1,18
11,6	0,1	1,25
8,8	0,02	1,21

Chlorure de potassium KCl.

θ.	c.	D × 10⁵.
17°,8	2,9	1,85
»	0,9	1,76
»	0,1	1,60
8,5	0,02	1,21

Chlorure de sodium NaCl.

θ.	c.	D × 10⁵.
°		
9,5	3,9	0,94
14,8	3,9	1,18
14,8	1,9	1,12
9,5	1,4	0,93
14,8	0,9	1,12
15,5	0,9	1,15
15,5	0,5	1,13
16,5	0,5	1,15
9,5	0,45	0,92
9,5	0,15	0,92
15,5	0,1	1,12
13,9	0,025	1,06
14,8	0,025	1,09

Azotate de potassium AzO^3K.

θ.	c.	D × 10⁵.
°		
17,6	3,9	1,03
»	1,4	1,27
»	0,3	1,46
8,4	0,02	1,12
18,8	0,01	1,53

Azotate de sodium AzO^3Na.

θ.	c.	D × 10⁵.
°		
10,2	3,9	0,73
10,2	0,9	0,91
10,3	0,1	0,98
9	0,02	0,95

Azotate d'argent AzO^3Ag.

θ.	c.	D × 10⁵.
°		
11,4	3,9	0,61
11,6	0,9	1,01
12,2	0,1	1,15
9,3	0,02	1,12

Azotate de zinc $\frac{1}{2}(AzO^3)^2Zn$.

θ.	c.	D × 10⁵.
19°,5	3,9	0,88
»	0,7	0,91
»	0,1	1,00

Sulfate acide de potassium $\frac{1}{2}(SO^4HK)$.

θ.	c.	D × 10⁵.
19°,6	3,9	0,93
»	0,7	1,02
»	0,1	1,13

Sulfate de potassium $\frac{1}{2}(SO^4K^2)$.

θ.	c.	D × 10⁵.
19°,6	0,95	0,92
»	0,28	1,00
»	0,05	1,12
9	0,02	0,90
19,8	0,005	1,17

Sulfate de zinc $\frac{1}{2}(SO^4Zn)$.

θ.	c.	D × 10⁵.
19°,5	2,95	0,38
8	2,75	0,20
8	1,25	0,23
8	0,75	0,26
19,5	0,55	0,42
8	0,375	0,31
8	0,125	0,33
19,5	0,05	0,54
6,5	0,025	0,41
10,5	0,005	0,47

Sulfate de cuivre $\frac{1}{2}(SO^4Cu)$.

θ.	c.	D × 10⁵.
9°,7	1,95	0,20
16,6	1,95	0,26
19,8	1,95	0,31
9,7	0,95	0,26
16,6	0,95	0,29
16,6	0,50	0,33

θ.	c.	D × 10⁵.
°		
17,0	0,50	0,34
19,8	0,50	0,38
9,7	0,30	0,31
17,0	0,30	0,38
9,7	0,10	0,40
17,0	0,10	0,45
19,8	0,10	0,50
20	0,005	0,58

Alcool éthylique.

θ.	c.	$D \times 10^5$.
°		
10,6	3,75	0,51
10,9	0,75	0,72
11,3	0,25	0,81
9,4	0,05	0,82

Sucre.

θ.	c.	$D \times 10^5$.
°		
18,5	1,97	0,15
»	0,97	0,28
»	0,30	0,36
»	0,005	0,38

La figure 8 contient la représentation graphique de ces résultats arrangés pour donner relativement à chaque matière expérimentée la courbe de variation de D en fonction de la concentration. Les valeurs de $D \times 10^5$ sont prises comme ordonnées, et en abscisses on porte les logarithmes des concentrations, afin d'étendre l'échelle du côté de la dilution.

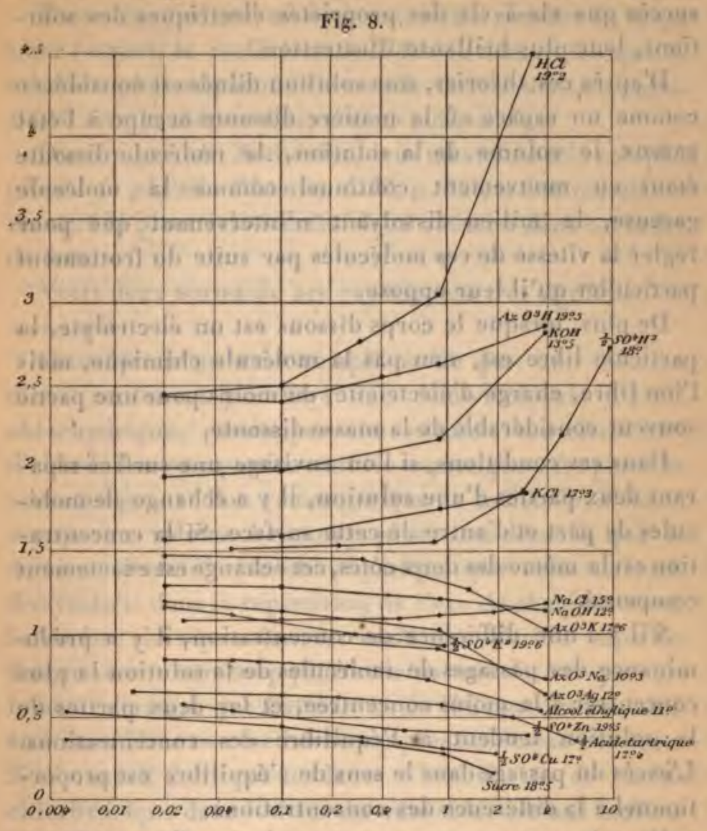
Les nombres correspondant aux solutions diluées, obtenus généralement à basse température, sont ramenés à la température moyenne de la courbe par l'emploi des coefficients de variation qu'on indiquera plus loin.

Relations entre la diffusion et les propriétés constitutives de la matière.

L'observation des phénomènes de diffusion est d'un intérêt considérable pour les théories générales de la constitution de la matière.

Le fait de voir un corps mis au contact de l'eau s'y dissoudre et s'épandre uniformément dans la masse liquide

Fig. 8.



sans presque en faire varier le volume offre tout d'abord une base sérieuse à l'existence de la matière discontinue et à la conception moléculaire. De plus, c'est une application directe des forces intermoléculaires que l'esprit peut imaginer pour la représentation des phénomènes physiques.

L'idée la plus simple qui se présente pour l'explication du phénomène est évidemment l'attraction réciproque entre les molécules du dissolvant et du corps dissous.

Mais cette explication est fort superficielle, et n'a pas

résisté à l'analyse quantitative des phénomènes. Les théories cinétiques ont trouvé en regard de ces faits le même succès que vis-à-vis des propriétés électriques des solutions, leur plus brillante illustration.

D'après ces théories, une solution diluée est considérée comme un espace où la matière dissoute occupe à l'état gazeux le volume de la solution, la molécule dissoute étant en mouvement continuel comme la molécule gazeuse, le milieu dissolvant n'intervenant que pour régler la vitesse de ces molécules par suite du frottement particulier qu'il leur oppose.

De plus, lorsque le corps dissous est un électrolyte, la particule libre est, non pas la molécule chimique, mais l'ion libre, chargé d'électricité, du moins pour une partie souvent considérable de la masse dissoute.

Dans ces conditions, si l'on envisage une surface séparant deux parties d'une solution, il y a échange de molécules de part et d'autre de cette surface. Si la concentration est la même des deux côtés, cet échange est exactement compensé.

S'il y a une différence de concentration, il y a prédominance des passages de molécules de la solution la plus concentrée à la moins concentrée, et les deux parties de la solution tendent à l'équilibre des concentrations. L'excès du passage dans le sens de l'équilibre est proportionnel à la différence des concentrations.

Il est à remarquer que cette conclusion élémentaire ne ressort pas de l'hypothèse d'une attraction entre les molécules du dissolvant et du corps dissous. Dans ce cas, en effet, si l'on vient à doubler, par exemple, les concentrations des deux parties d'une solution, on double la force attractive nécessairement, en même temps qu'on double le nombre de molécules intéressées. L'action diffusante va donc varier comme le carré de la concentration.

Dans la conception cinétique, au contraire, le mouvement particulier des molécules est, dans une certaine

mesure, indépendant de la concentration ; c'est ce qui est exprimé, en première approximation, par la loi de Fick.

Dans nos résultats, on a vu un certain nombre de corps pour lesquels le coefficient de diffusion décroît lorsque la concentration augmente. Ce sens de variation est en opposition avec la théorie d'attraction moléculaire.

D'autre part, S. Arrhénius, dans un article très complet (*Zeit. f. physik. Chemie,* t. X, p. 62), a fort nettement marqué la place relative des deux théories dans cet ordre de faits.

Voici deux sortes de ses expériences très significatives à ce sujet :

Considérons un vase rempli partie par une solution d'eau contenant par litre une demi-molécule d'acide chlorhydrique, partie par une solution contenant 1^{mol} d'alcool ; les deux parties sont iso-osmotiques. Au point de vue statique, si l'on remarque que la molécule d'alcool occupe un volume beaucoup plus considérable que la demi-molécule d'acide chlorhydrique, par suite de cette dissymétrie dans la répartition de l'eau de chaque côté de la surface de séparation, les molécules d'acide chlorhydrique seront beaucoup plus attirées vers le bas que vers le haut, d'autant que l'attraction de HCl par l'alcool doit être considérée comme beaucoup plus faible que par l'eau. Il n'y aurait donc pas tendance à la diffusion de l'acide chlorhydrique dans le haut du vase si les actions moléculaires entraient seules en jeu.

Or, les expériences d'Arrhénius montrent qu'il y a seulement un ralentissement de la diffusion par rapport à la façon dont l'acide chlorhydrique se conduit vis-à-vis de l'eau pure.

La seconde expérience, aussi mystérieuse au point de vue statique, consiste à ajouter à l'ensemble du milieu où l'on fait diffuser un acide des quantités variables d'un sel.

Par exemple, Arrhénius étudie la diffusion de l'acide chlorhydrique dissous dans l'eau pure ou additionnée de

chlorure de sodium, vis-à-vis de l'eau ou des mêmes solutions de chlorure de sodium.

Par suite de la symétrie de l'ensemble du milieu solvant, la théorie statique ne peut pas voir de différence entre ces divers cas, sinon que, le mouvement des molécules de HCl pouvant être ralenti par la présence des molécules salines supplémentaires, la diffusion sera plus lente lorsqu'on aura ajouté le sel.

Or l'expérience montre au contraire un accroissement notable de la vitesse de diffusion de HCl, et d'autant plus que le chlorure de sodium est en quantité relativement plus considérable.

La théorie cinétique avec l'hypothèse de la dissociation ionique rend compte de ce fait paradoxal, comme nous le verrons plus loin.

THÉORIE DE LA DIFFUSION. CORPS NON ÉLECTROLYTES.

C'est Nernst qui a formulé le premier les relations quantitatives entre les propriétés des solutions et le coefficient de diffusion.

Nous allons exposer son raisonnement.

Considérons dans une solution une tranche liquide dont la section est égale à l'unité et l'épaisseur dx; c désigne la concentration en molécules-grammes par litre.

Si, entre les deux faces de cette tranche, il y a une différence de pression osmotique dp, il en résulte un déplacement de la tranche, du moins de la masse dissoute envisagée comme à l'état gazeux, et la vitesse de ce déplacement s'écrira :

$$\frac{dp}{k}\,\frac{1}{c\,dx},$$

en représentant par k le frottement sur une molécule qui se déplacerait avec l'unité de vitesse.

La quantité de matière dissoute qui traversera l'unité *de section* pendant l'unité de temps est égale à cette vitesse

multipliée par la concentration. Soit

$$\frac{1}{k}\frac{dp}{dx}.$$

D'après la théorie cinétique, et conformément, d'ailleurs, aux faits observés dans les solutions étendues, la pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration

$$p = p_0 c,$$

et

$$\frac{dp}{dx} = p_0 \frac{dc}{dx}.$$

En comparant l'expression que nous obtenons ainsi

$$\frac{p_0}{k}\frac{dc}{dx}$$

pour la quantité de matière traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps à celle que nous avons prise pour base des calculs sur la diffusion : $D\frac{dc}{dx}$, on voit que le coefficient de diffusion est lié à la théorie cinétique par la relation

$$D = \frac{p_0}{k};$$

p_0 est la constante bien connue de la théorie des gaz; c'est la pression donnée par une molécule-gramme occupant à l'état gazeux l'unité de volume.

En unités C. G. S. et à 0° C., cette constante peut être prise égale à

$$p_0 = 2,28 \times 10^{10};$$

à 18° C., sa valeur devient

$$p_{18} = 2,43 \times 10^{10}.$$

Le frottement moléculaire, que nous avons représenté par k, n'est généralement pas connu, et ce sont seulement les expériences de diffusion qui nous en donneront l'idée.

Par exemple, si nous considérons une certaine solution de sucre, 10 pour 100 environ, dont le coefficient de diffu-

sion est de $0,36 \times 10^{-5}$, on déduira la valeur du frottement moléculaire, d'après la formule précédente;

$$k = \frac{2,43}{0,36} \times 10^{15} \text{ dynes},$$

ou environ $0,7 \times 10^{10}$ kilogrammes, représente la force nécessaire pour déplacer 1^{mol} de sucre en solution à la vitesse de 1^{cm} par seconde.

ÉLECTROLYTES.

Nous avons supposé, pour le calcul précédent, que la pression osmotique de la solution était donnée par la formule

$$p = p_0 c;$$

mais on sait que cette formule n'est pas valable pour les électrolytes.

On rend compte des propriétés des solutions électrolytes par la dissociation plus ou moins complète de la molécule en ions chargés électriquement et jouant indépendamment le rôle de particules gazeuses libres.

Cette hypothèse explique alors la conduction de l'électricité dans ces solutions par un véritable transport de charges électriques sur les ions en mouvement. Dans ce cas, les données numériques de conductibilité peuvent conduire à la connaissance du frottement qui s'exerce sur un ion.

On trouve ainsi que le déplacement d'un ion chlore exige, pour atteindre la vitesse de 1^{cm} par seconde, une force de $1,4 \times 10^{15}$ dynes.

Soit le $\frac{1}{5}$ de celle que nous avons trouvée pour le frottement sur la molécule de sucre, qui, d'ailleurs, pèse dix fois plus que l'ion chlore.

On aboutit donc, par une autre voie, au même ordre de grandeur pour le frottement moléculaire.

En tout cas, avec ces corps dont on peut déterminer le frottement moléculaire en utilisant soit leurs propriétés électriques, soit leur coefficient de diffusion, la théorie

cinétique des solutions pourra essayer une justification.

Considérons donc le cas particulier d'une solution d'électrolyte, solution très diluée où nous admettrons tout d'abord la dissociation complète en deux ions monovalents.

A la concentration c en équivalents-grammes correspond pour chacun des ions une pression osmotique $p_0 c$ entraînant, pour un taux $\frac{dc}{dx}$ de variation de concentration, le passage respectif des quantités

$$\frac{p_0}{k_u}\frac{dc}{dx}, \quad \frac{p_0}{k_v}\frac{dc}{dx}$$

d'anion et de cathion à travers la section unité et dans l'unité de temps, k_u et k_v représentant les frottements relatifs au cathion et à l'anion déplacés avec la vitesse unité.

Ces frottements ne sont pas les mêmes, et sous l'action des seules forces osmotiques il résulterait, par la vitesse inégale des ions, une accumulation de charge électrique en certaines parties de la solution.

Par exemple, l'hydrogène allant six fois plus vite que le chlore pour un déplacement d'un ion chlore à travers une surface, on aurait un excès de cinq charges positives d'ions hydrogène qui auraient traversé la même surface; cinq charges négatives seraient naturellement laissées en deçà sur les ions chlore en retard.

De cette séparation des charges résulte une différence de potentiel qui tend à retarder l'hydrogène et à accélérer le chlore, de façon qu'en fin de compte la solution reste neutre, électriquement parlant.

Représentons par $\pm\frac{dv}{dx}$ la force électrique mise en jeu par cette séparation de charges. L'équation d'équilibre sera

$$\frac{1}{k_u}\left(p_0\frac{dc}{dx}\pm\frac{dv}{dx}\right)=\frac{1}{k_v}\left(p_0\frac{dc}{dx}\mp\frac{dv}{dx}\right),$$

exprimant l'égal passage des deux ions sous l'action combinée osmotique et électrique. On tire de là la valeur

$$\frac{dv}{dx} = \pm \frac{k_u - k_v}{k_u + k_v} \frac{dc}{dx} p_0.$$

En portant cette valeur dans l'expression de la quantité d'ions entraînée, on obtient pour chacun des ions la masse équivalente

$$\frac{2p_0}{k_u + k_v} \frac{dc}{dx}$$

passant à travers l'unité de surface pendant l'unité de temps. La quantité

$$\frac{2p_0}{k_u + k_v}$$

correspond donc à la définition du coefficient de diffusion D de la substance.

Il est à remarquer que cette expression aurait pu être obtenue directement en appliquant à la molécule entière la valeur de la pression osmotique qu'on trouve *expérimentalement* être $2p_0c$, et en supposant que le frottement moléculaire est égal à la somme des frottements respectifs des ions.

Cela résulte du mode de calcul, et l'on pourra généraliser cette expression pour le cas de sels comprenant un nombre quelconque d'ions de valences quelconques.

On supposera la pression osmotique due à la totalité des ions agissant sur la molécule, dont le frottement aura pour valeur la somme des frottements des ions.

Si l'on a m, n ions de valences p, q, k_u, k_v étant les frottements relatifs *à chaque équivalent* d'ion, la pression osmotique totale à la concentration c a pour valeur

$$(m+n)p_0c,$$

et le frottement moléculaire sera pris égal à

$$mpk_u + nqk_v.$$

L'expression correspondant à la définition du coeffi-

cient D est, dans ce cas,

$$\frac{(m+n)p_0}{mpk_u+nqk_v}.$$

On trouverait d'ailleurs cette expression en suivant pas à pas le raisonnement que nous avons tenu pour le cas de deux ions monovalents.

Cette règle, pour trouver l'expression de D, revient à englober tous les ions formant la molécule comme une masse gazeuse moyenne dont la pression est donnée par la loi expérimentale, le frottement étant d'ailleurs évalué exactement comme la somme des composantes.

Cela peut paraître assez naturel pour qu'on soit tenté de trouver inutile, dans le raisonnement de Nernst, la considération des ions séparés, accompagnée nécessairement des forces électriques qui rétablissent la neutralité.

Cependant ces considérations sont justifiées. On sait que Nernst a déduit de là une théorie des piles de concentration dont la vérification a donné assez d'importance à ces vues; mais, pour la seule diffusion, elles nous sont en quelque sorte nécessaires; elles nous font comprendre le mécanisme de la seconde expérience d'Arrhénius, dont nous avons parlé plus haut.

DIFFUSION D'UN ÉLECTROLYTE DANS UN MILIEU CONTENANT UN AUTRE ÉLECTROLYTE. DIFFUSION RÉTROGRADE.

Sans entrer dans les détails du calcul, considérons la diffusion de l'acide chlorhydrique additionné de chlorure de sodium, vis-à-vis d'une solution de chlorure de sodium d'égale concentration en Na Cl.

Les variations de pression osmotique sont tout d'abord égales à celles qui se produiraient si l'ensemble du milieu était formé d'eau pure; et l'on aura de ce fait l'inégal passage des ions Cl et H dont nous avons parlé déjà.

Alors interviennent les forces électriques maintenant la neutralité. Mais ces forces exercent leur effet non seu-

lement sur les ions de l'acide chlorhydrique, mais aussi sur ceux du chlorure de sodium.

Plus il y aura de chlorure de sodium, et plus d'ions Na par conséquent, moins grande sera la force électrique qui, ramenant vers le bas les charges positives de Na et H, maintiendra la neutralité, et les ions H seront d'autant moins ralentis.

Il y aura donc accroissement de la vitesse de diffusion de l'acide, et cela d'autant plus que les ions Na seront en plus grande quantité.

C'est ce qu'ont montré les expériences d'Arrhénius.

Une conséquence curieuse de cette théorie, c'est que l'accroissement de vitesse des ions H est obtenu aux dépens d'une rétrogradation de l'ion métallique, de sorte que Na Cl, primitivement distribué d'une façon uniforme dans la solution, tendra pendant un certain temps à se concentrer dans les parties inférieures.

Nous avons fait quelques essais pour vérifier cette conclusion, qui n'avait pas encore été expérimentée.

Dans une éprouvette de 10^{cm} de hauteur environ, on introduit un tiers de solution contenant un acide soumis à la diffusion, et un autre électrolyte présentant un ion commun, les deux autres tiers étant occupés par une solution de l'électrolyte additionnel seul, et à la même concentration.

Après un certain temps, on relève le liquide en 3 parties à peu près égales, et l'on dose par liqueurs titrées l'électrolyte additionnel.

Le Tableau suivant donne les résultats de ces essais.

Matière diffusée.	Sel additionnel.	Durée de l'expérience.	Concentration de	Dans la partie supérieure	médiane	inférieure.
0,4 H Cl	0,39 Na Cl	16^h	Na Cl	0,384	0,390	0,
»	»	47^h	»	0,373	0,380	0,
1 H Cl	0,39 K Cl	47^h	K Cl	0,363	0,392	0,
»	»	143^h	»	0,350	0,401	0,
0,5 Az O³ H	0,5 Az O³ Ag	10^h	Az O³ Ag	0,48	0,49	0,
»	»	50^h	»	0,47	0,49	0,
1 $(SO^4H^2)_{\frac{1}{2}}$	1 H Cl	52^h	H Cl	1,07	1,01	0,

On y constate l'augmentation fort nette de la concentration du sel additionnel vers la partie inférieure. On y voit même que, toutes choses égales, K est plus vite entraîné que Na ; la vitesse de l'ion K est en effet supérieure à celle de l'ion Na.

Dans le dernier essai, où SO^4H^2 diffuse dans une solution de HCl, ce dernier corps se concentre vers le haut. Le raisonnement que nous avons fait plus haut conclut dans ce cas à un ralentissement de la diffusion de SO^4H^2 au bénéfice du passage de Cl dans les couches supérieures, ce que l'expérience confirme bien.

Toutefois ces variations de concentration du sel additionnel sont soumises à l'influence des attractions moléculaires et ne pourraient, par suite, se prêter à une vérification quantitative calculée sur des données électrolytiques seules.

Si l'on considère en effet la surface de séparation des deux liquides en présence contenant Na Cl et H^2O d'une part, Na Cl et HCl dans la partie inférieure, on voit que, par rapport à HCl, les attractions moléculaires ne diffèrent pas de celles qui se produiraient en l'absence de Na Cl. Mais par rapport à Na Cl, il y a une dissymétrie dans ces actions, le sel étant attiré vers le haut par H^2O, et vers le bas par HCl.

Pour ce cas particulier, l'action de H^2O pouvant être envisagée comme prépondérante et de sens inverse à l'action électrique, l'accord de l'expérience avec cette dernière action n'est que plus expressif.

Mais dans la dernière expérience, où l'attraction entre HCl et H^2O est aussi très marquée, il y a superposition des deux effets.

Il peut arriver que ces effets puissent se contrarier complètement.

En essayant de faire diffuser HCl dans un milieu homogène en SO^4H^2 ($1^{égr}$ par litre), on n'a pas pu constater de variation marquée dans la concentration de SO^4H^2.

Dans ce cas, l'action des forces électriques entre les ions tendrait à pousser SO^4 vers le haut, à l'encontre de la pesanteur d'ailleurs. Mais les actions moléculaires consistent en une attraction vers le haut par H^2O et une attraction vers le bas par HCl. L'attraction entre SO^4H^2 et H^2O est très faible à la concentration essayée (comme on peut s'en assurer par la courbe de diffusion de ce corps); on peut croire alors que l'action de HCl a été prépondérante.

En tout cas, les quelques résultats cités confirment bien, au moins qualitativement, la théorie des actions électriques entre les ions.

VALEURS NUMÉRIQUES DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.

Occupons-nous maintenant de calculer la valeur numérique du coefficient de diffusion des électrolytes. Il nous faut connaître les valeurs du frottement sur les ions. On les tire des données électrolytiques de la façon suivante.

Dans une solution d'un sel comprenant deux ions monovalents, si Λ est la conductibilité, n le nombre de transport d'Hittorf pour le cathion, les quantités

$$u = n\Lambda,$$
$$v = (1 - n)\Lambda$$

représentent les conductibilités partielles de l'anion et du cathion.

L'unité C.G.S. de courant met en liberté $0^g,000\,1036$ d'hydrogène, ou bien il faut 9654 unités C.G.S. de courant pour libérer 1 ion équivalent par seconde.

La résistance partielle du cathion entre deux électrodes séparées par 1^{cm} est $\frac{1}{u}$ en ohms, ou $\frac{10^9}{u}$ en unités C.G.S., et pour obtenir le courant qui déplacera ce cathion dans une seconde, il faut une différence de potentiel égale à

$$9654\frac{1}{u}\times 10^9 \text{ en unités C.G.S.}$$

Cette quantité (chute de potentiel par centimètre) exprime la force électrostatique du champ entre les deux électrodes, c'est-à-dire la force agissant sur l'unité de quantité d'électricité. Mais la charge de 1 ion équivalent est 9654 C.G.S.; la force qui a déplacé cet ion de 1^{cm} pendant 1 seconde est donc

$$9654 \times \frac{1}{u} \times 10^9 \times 9654$$
$$= 9,35 \times 10^{16} \times \frac{1}{u} = \mathrm{K}u.$$

Les quantités u et v sont données dans les Tables de Kohlrausch (E. Kohlrausch und L. Holborn, *Das Leitvermogen der Elektrolyte*. Leipzig, 1900), et l'on peut calculer avec ces données les frottements K.

En réduisant tous les facteurs numériques, on obtient, pour calculer la valeur de D à 18°, les expressions suivantes :

$$0,52 \times 10^{-6} \times \frac{uv}{u+v}$$

pour les sels formés de 2 ions monovalents,

$$0,26 \times 10^{-6} \times \frac{uv}{u+v}$$

pour les sels de formule $\mathrm{A''M''}$,

$$0,39 \times 10^{-6} \times \frac{uv}{u+v}$$

pour les sels de formule $\mathrm{A''M'^2}$,

$$0,78 \times 10^{-6} \times \frac{1}{\frac{2}{u}+\frac{1}{v}+\frac{1}{w}}$$

pour les sels de formule $\mathrm{A''M'N'}$.

Ces facteurs numériques se rapportent à la température de 18° pour laquelle sont données les quantités u, v dans les Tables de Kohlrausch. Mais, pour une température quelconque, il suffit de réduire le facteur en proportion de la température absolue, et d'utiliser les valeurs de u et de v correspondant à la température voulue [en se

servant de la conductibilité pour cette réduction [1]].

Avant de procéder à une comparaison entre les nombres calculés et les résultats d'expérience, il faut signaler cependant que, pour les dilutions atteintes dans nos expériences, la dissociation électrolytique est loin d'être complète, et nos calculs exigent une certaine correction de ce fait. Cela ne va pas d'ailleurs sans soulever quelque difficulté théorique.

Supposons la solution d'un sel formé de 2 ions monovalents (de concentration c). Soit γ la fraction de dissociation; $(1-\gamma)p_0 c$ représente la pression osmotique partielle des molécules non dissociées, $\gamma p_0 c$ la pression partielle de chacun des ions.

La quantité de molécules non dissociées passant dans l'unité de temps à travers une surface unité est

$$\frac{(1-\gamma)p_0}{\varphi}\frac{dc}{dx},$$

en appelant φ le frottement sur la molécule, et la quantité de chacun des ions qui passe dans les mêmes conditions est

$$\frac{2\gamma p_0}{k_u+k_v}\frac{dc}{dx}.$$

---

(1) Les coefficients de variation de conductibilité des sels sont à peu près égaux, et par rapport à la température moyenne de 18° on peut leur attribuer la valeur moyenne 0,023. En y ajoutant le coefficient de variation de la constante p_0, on trouve 0,0265 pour le coefficient de variation du coefficient D relatif aux sels.

Pour les acides, le cas est plus complexe. La valeur beaucoup plus faible du coefficient de variation de conductibilité montre que les 2 ions doivent se conduire différemment. Dans les nombres calculés plus loin, on s'est servi du coefficient de variation de la conductibilité totale, et l'on a ainsi commis certainement une erreur, probablement assez faible.

Nernst admet pour facteur de correction des acides et des bases 0,024.

On peut vérifier d'ailleurs, dans les Tableaux de résultats précédemment cités, que ces nombres correspondent sensiblement aux faits.

Si l'on avait

$$\varphi = \frac{k_u + k_v}{2},$$

les molécules et les ions passeraient dans le rapport de $1-\gamma$ à γ, et la proportion des molécules dissociées ne serait pas changée. De plus, le coefficient de diffusion garderait en tout cas la valeur que nous avons trouvée comme limite.

Mais l'hypothèse n'est pas très vraisemblable, et l'on paraît plus proche de la vérité en supposant le frottement φ égal à la somme des frottements $k_u + k_v$ des ions (sinon plus grand encore).

Dans ce cas, les molécules non dissociées traversent une surface donnée trop lentement pour que leur rapport aux molécules dissociées reste constant, et une partie des ions doit se recombiner en progressant vers les faibles concentrations.

A vrai dire, une quantité correspondante des molécules restées en arrière doit se dissocier.

Quelle peut être l'influence de ces réactions internes sur la diffusion?

Pour le moment, nous aurons une base de calcul suffisamment vraisemblable en prenant $\varphi = k_u + k_v$ et en négligeant les effets de dissociation.

Dans cette hypothèse, la somme des quantités de matière traversant l'unité de surface dans l'unité de temps est donnée par la formule

$$\frac{(1+\gamma)p_0}{k_u + k_v}\,\frac{dc}{dx}.$$

D'une façon générale, on appliquera toujours la règle donnée antérieurement; l'ensemble des ions, ayant un frottement égal à la somme des composantes, est soumis à la pression osmotique totale.

Le coefficient de diffusion D, pour un sel comprenant m anions de valence p et n cathions de valence q, sera donc exprimé, en supposant une fraction de dissociation

égale à γ, par la formule :

$$\frac{[(m+n)\gamma+(1-\gamma)]p_0}{mpk_u+nqk_v}=\frac{p_0[1+(m+n-1)\gamma]}{mpk_u+nqk_v}.$$

En tenant compte de ces corrections, on a formé le Tableau suivant pour comparer les valeurs calculées et observées :

			D × 10⁵.	
c.	Corps diffusant.	θ.	Calculé.	Observé.
0,02	HCl	8°	2,35	1,78
0,02	AzO^3H	8	2,07	1,75
0,05	SO^4H^2	18.3	2,13	1,52
0,02	KOH	12.9	2,14	1,92
0,02	NaOH	8.8	1,25	1,21
0,02	KCl	8.5	1,23	1,21
0,025	NaCl	13.9	1,19	1,06
0,02	AzO^3K	8.4	1,22	1,12
0,02	AzO^3Na	9	0,97	0,95
0,02	AzO^3Ag	9.3	1,13	1,12
0,02	SO^4K^2	9	0,93	0,90
0,025	SO^4Zn	6.5	0,44	0,41
0,005	SO^4Cu	20	0,66	0,58

Le fait que les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que les nombres observés est déjà bien remarquable.

On voit toutefois, dans ce Tableau, que les nombres observés sont en général plus petits que les résultats du calcul. Mais, si l'on excepte les acides, on est tenté de trouver dans ces valeurs comparées un accord assez satisfaisant.

Si l'on se reporte aux tracés de la figure 8, destinés à donner l'allure générale de la variation de D avec la concentration, on remarque la tendance des courbes à s'élever pour les faibles concentrations. Dans ces conditions, on ne peut guère nier que la théorie de la dissociation électrolytique explique très convenablement et quantitativement la diffusion.

Nous ne devons pas oublier, en effet, que nous avons *supposé* en premier lieu la pression osmotique propor-

tionnelle à la concentration. Dans le Mémoire déjà cité, Arrhénius rappelle que les résultats expérimentaux dans cet ordre de faits sont mieux représentés en ajoutant un terme proportionnel au carré de la concentration, correspondant aux attractions moléculaires. Ce terme, il est vrai, disparaît aux faibles concentrations, mais explique l'accroissement rapide de D, que l'on peut voir sur nos courbes relatives à l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, par exemple.

D'autre part, nous avons admis le frottement moléculaire comme égal à la somme des frottements des ions.

Mais ce frottement dépend généralement de la concentration : il croît même quelquefois très vite avec la quantité de molécules dissoutes. On peut le constater sur les courbes de l'alcool et du sucre, deux corps pour lesquels l'attraction de l'eau n'est pas particulièrement grande, et qui présentent une diminution notable de D quand la concentration augmente. Pour l'alcool en particulier, le cas est frappant, car la faible viscosité du corps en dissolution ne faisait guère prévoir un pareil résultat.

Il y a dans ce fait une raison pour affaiblir réellement les coefficients que nous avons calculés assez peut-être pour expliquer les écarts constatés même avec les acides.

De plus, le travail de recombinaison des ions que nous avons été dans l'obligation de négliger peut avoir sa part dans ces écarts, ce travail étant surtout marqué pour les acides.

En définitive, il y a, dans l'application des théories que nous venons d'exposer, assez d'incertitudes numériques pour qu'on ne puisse s'étonner des différences constatées entre le calcul et l'observation. On doit au contraire y trouver une coïncidence fort remarquable.

Conclusion.

En résumé, la méthode que nous avons décrite pour l'*observation de la diffusion* a l'avantage de répondre plus

directement que celles employées jusqu'ici à la définition du coefficient de diffusion par l'équation différentielle qui exprime la continuité du phénomène physique, en dehors de toute hypothèse.

Les formes expérimentales que nous avons indiquées pour son application se prêtent à des observations rapides et d'une précision qui, sans être considérable, paraît devoir être suffisante, étant donnée la difficulté d'éviter les troubles d'expérience amenés par les circonstances extérieures.

Il est vrai que le procédé d'observation ne peut s'appliquer que lorsqu'une seule espèce de molécule est mise en mouvement dans l'expérience, et ne pourrait, par exemple, être utilisé dans l'étude de la diffusion d'un mélange de sels.

Enfin, les applications que nous avons faites ont donné des résultats qui, dans leur ensemble, justifient quantitativement la théorie cinétique de la diffusion avec application de l'hypothèse de la dissociation électrolytique.

NOTES BIBLIOGRAPHIQUES.

Nous donnons ici les titres des principaux Mémoires publiés sur la diffusion, avec l'indication, en quelques mots, de leur contenu, pour la période la plus moderne.

On trouvera dans les Traités classiques (*Cours de Physique* de Jamin et Bouty; *Cours de Physique* de Violle) les indications bibliographiques antérieures à 1884.

1884.

P. DE HEEN. — Détermination des coefficients de diffusion des sels en solution d'après une nouvelle méthode, et sur leur variation avec la température (*Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*).

La diffusion est observée au travers de petits tubes formant une section connue. L'auteur fait, le premier,

remarquer que le coefficient de variation de D avec la température est le même que pour la conductibilité électrique.

H. de Vries. — Expériences sur la diffusion (*Maandblad voor Natuurweieusch*, t. XI, p. 118.)

Expériences de comparaison sur la vitesse de diffusion des sels dans l'eau et dans la gélatine. Les vitesses sont à peu près les mêmes dans les deux cas. Quand les solutions sont gélatinisées, on peut renverser l'appareil sans influencer le phénomène.

1887.

Coleman. — Diffusion des liquides (*Phil. Mag.*, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 1.)

Application de la méthode expérimentale de Graham.

Dojes. — *Inaugural Dissertation Leyde.*

Étude de l'équation différentielle de la diffusion en tenant compte de la variation de section horizontale du vase.

Critique très complète des expériences antérieures.

Application d'une méthode optique sur les solutions sucrées. Observation de la polarisation dans le sens vertical.

Coleman. — Nouveau diffusiomètre (*Proceed. Edinburg Roy. Soc.*, t. XIV, p. 374, et t. XV, p. 249).

Autres observations toujours sur le principe des expériences de Graham.

1888.

Scheffer. — Recherches sur la diffusion des solutions aqueuses. (*Zeitschrift für physik. Chemie*, t. II, p. 391).

Ensemble d'expériences très complet. Application des calculs de Stéfan pour la diffusion sur une hauteur de liquide limitée.

Nernst. — Sur la cinétique des solutions aqueuses (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. II, p. 613).

Article où l'auteur établit la théorie cinétique de la

diffusion pour les électrolytes et les non-électrolytes, avec des applications numériques utilisant les nombres connus à cette date.

1889.

F. Voigtlander. — Diffusion dans l'agar-agar (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. III, p. 317).

L'auteur trouve une vitesse de diffusion très voisine de celle observée dans l'eau.

1890.

E. Riecke. — Théorie moléculaire de la diffusion et de l'électrolyse (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. VI, p. 564).

Théorie cinétique des solutions, en partant du nombre de molécules existant en un point. Calculs analogues à ceux de la théorie cinétique des gaz.

O. Wiedeburg. — Hydrodiffusion (*Ann. Wied.*, t. XLI, p. 675).

Expériences faites dans de petits vases placés dans un grand récipient où la concentration reste constante.

Méthode de dosage colorimétrique. Conteste l'exactitude de la théorie de Nernst.

Vernon. — Sur la loi de diffusion de certains liquides (*Chemical News*, t. LXII, p. 275).

Essai d'une loi de répartition des vitesses de diffusion en fonction de la densité des substances en mouvement.

1891.

Unoff. — Addition à la loi de l'hydrodiffusion et nouvel appareil pour son étude (*Journal der Russ. chem. Ges.*, t. XXIII, p. 335).

L'auteur tient compte, dans ses calculs, de la contraction avec la variation de concentration.

1892.

O. Wiedeburg. — Théorie de la diffusion et de l'électrolyse (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. IX, p. 143).

L'auteur prétend qu'on ne peut calculer la limite du

coefficient de diffusion pour les solutions diluées sans connaître exactement la forme de la fonction qui lie la pression osmotique à la concentration.

MAX PLANCK. — Note sur la théorie de la diffusion (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. IX, p. 347).

Démontre l'inexactitude de la critique précédente de Wiedeburg.

SVANTE ARRHÉNIUS. — Recherches sur la diffusion de substances dissoutes dans l'eau (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. X, p. 51).

Important Mémoire sur le mécanisme de la diffusion. Expériences soignées pour mettre en évidence la faiblesse de l'attraction moléculaire et justifier les calculs basés sur la théorie de la dissociation électrolytique.

O. WIEDEBURG. — Sur la preuve de la théorie de la diffusion de Nernst (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. X, p. 509).

L'auteur met en opposition les expériences de Scheffer et de Schumeister pour contester les extrapolations supposées probables par Arrhénius.

NIEMOLLER. — Mesure du coefficient de diffusion des liquides (*Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 694).

Application de la méthode d'observation de Graham sur des tubes étroits.

1893.

R. ABEGG. — Diffusion dans les solutions salines aqueuses (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XI, p. 248).

Essais par la méthode Scheffer-Arrhénius pour examiner la diffusion des corps dans des liquides contenant déjà un sel dissous.

PICKERING. — Quelques recherches sur la diffusion des sels dissous (*Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXV, p. 127).

Méthode de Graham appliquée aux corps organiques. L'auteur constate que le produit de la masse moléculaire par le carré de la vitesse de diffusion n'est pas constant.

O. Wiener. — Formation de rayons lumineux incurves et sur leur emploi pour les recherches de diffusion (*Wied. Ann.*, t. XLIX, p. 105).

Contient le principe de la méthode optique basée sur l'observation des déviations des rayons lumineux, avec une forte bibliographie de l'étude optique de la réfraction dans les milieux à indice variable.

1894.

Kawalki. — Recherches sur la capacité de diffusion de quelques électrolytes dans l'alcool (*Wied. Ann.*, t. LII, p. 166).

Trouve un accord avec la théorie de la conductibilité.

1897.

U. Behn. — Sur la diffusion réciproque des électrolytes en solutions aqueuses étendues (*Wied. Ann.*, t. LXII, p. 54).

Observations de diffusion par une petite ouverture entre deux vases contenant des solutions de sels différents, mais ayant un ion commun.

1899.

Bose. — Contribution à la théorie de la diffusion (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XXIX, p. 658).

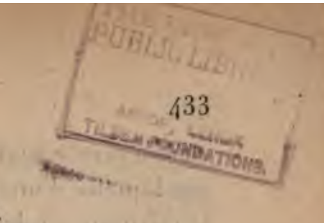
Application aux phénomènes de diffusion de la constante de dissociation.

R. Abegg et Bose. — Influence d'additions iso-ioniques sur la force électromotrice des chaînes de concentration et sur la vitesse de diffusion (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XXX, p. 525).

A. Griffith. — Essai d'un appareil pour déterminer la vitesse de diffusion des solides dissous dans les liquides (*Phil. Mag.*, 5[e] série, t. XLVII, p. 530).

Diffusion par des tubes étroits faisant communiquer deux vases contenant les deux solutions dont on recherche la diffusion réciproque.

Enfin l'article *Diffusion*, par Ph. Guye, dans le second supplément du *Dictionnaire de Würtz*, est un exposé très complet sur l'ensemble de la question et parfaitement au courant à sa date d'apparition.



V

L'AIR LIQUIDE;

PAR M. D'ARSONVAL.

Je rappellerai brièvement tout d'abord les phases de cette opération, aujourd'hui si simple : la liquéfaction de l'air atmosphérique.

C'est dans la séance du 24 décembre 1877 que M. Cailletet annonça à l'Académie des Sciences qu'il était arrivé à liquéfier la plupart des gaz réputés permanents. Sa méthode, aussi neuve qu'originale, consistait à refroidir brusquement le gaz, par sa propre détente, après l'avoir comprimé à une pression plus ou moins élevée.

Nous connaissons aujourd'hui la condition essentielle pour liquéfier un gaz quelconque : il suffit d'abaisser sa température au-dessous de la température critique qui lui est propre. Tant que cette condition n'est pas réalisée, aucune pression, si grande soit-elle, ne peut amener la liquéfaction.

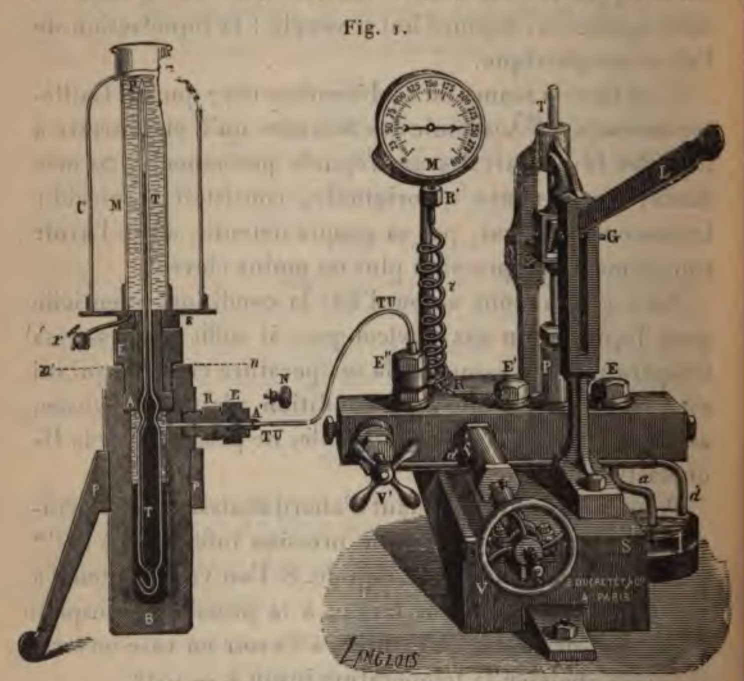
Pour liquéfier l'air, il faut d'abord abaisser sa température à -140°; cela fait, une pression inférieure à 40^{atm} permet de l'obtenir à l'état liquide. Si l'on veut l'obtenir à une pression encore plus faible, à la pression atmosphérique, par exemple, de manière à l'avoir en vase ouvert, il faudra abaisser la température jusqu'à -191°.

Ces notions, qui nous paraissent aujourd'hui si simples, n'ont pu se faire jour que peu à peu, et c'est grâce à elles que la liquéfaction de l'air atmosphérique a cessé d'être une curiosité de laboratoire pour devenir une opération industrielle.

Dans l'expérience de M. Cailletet, la masse gazeuse détendue étant très limitée, et la détente n'amenant qu'un refroidissement momentané, la liquéfaction ne persistait que quelques instants, juste le temps matériel de la constater. Ce refroidissement était seulement *dynamique*,

c'est-à dire essentiellement transitoire. Pour obtenir le gaz liquéfié d'une façon stable à l'état *statique*, il fallait le refroidir au-dessous de la température critique. C'est également M. Cailletet qui indiqua le moyen d'obtenir ce refroidissement en plongeant le récipient contenant le gaz

Fig. 1.



Appareil de Cailletet pour la liquéfaction de l'air.

comprimé dans l'éthylène liquide, qui bout à — 105°. Cet abaissement de température n'étant pas encore suffisant pour atteindre le point critique de l'oxygène, — 113°, M. Cailletet suggéra l'idée de descendre plus bas en évaporant l'éthylène liquéfié dans le vide, comme Faraday l'avait fait pour le protoxyde d'azote.

Cette expérience définitive, qui permit d'obtenir liquides à l'état *statique* l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone, fut réalisée seulement en 1883 par MM. Wroblewski et

Olszewski qui, en perfectionnant les appareils de M. Cailletet, atteignirent la température de — 139°, au moyen de l'éthylène liquide évaporé dans le vide. C'est en évaporant également dans le vide des corps de plus en plus volatils : acide carbonique, éthylène, oxygène, que Pictet, et tout particulièrement M. Olszewski, ont pu nous faire connaître les propriétés des gaz liquéfiés à l'état statique.

M. James Dewar, depuis l'année 1884, en suivant la même voie et en perfectionnant les appareils, a obtenu des masses de gaz liquéfiés incomparablement plus grandes que ses devanciers.

En somme, les appareils graduellement perfectionnés par MM. Cailletet, Pictet, Olszewski et Dewar se composent de trois machines à froid par évaporation, employant des liquides de plus en plus volatils : acide carbonique, éthylène, oxygène. On comprend sans peine, comme le fait remarquer M. Linde, que l'installation et l'exploitation de pareilles machines entraînent des frais et des difficultés qui s'opposent à leur emploi dans l'industrie.

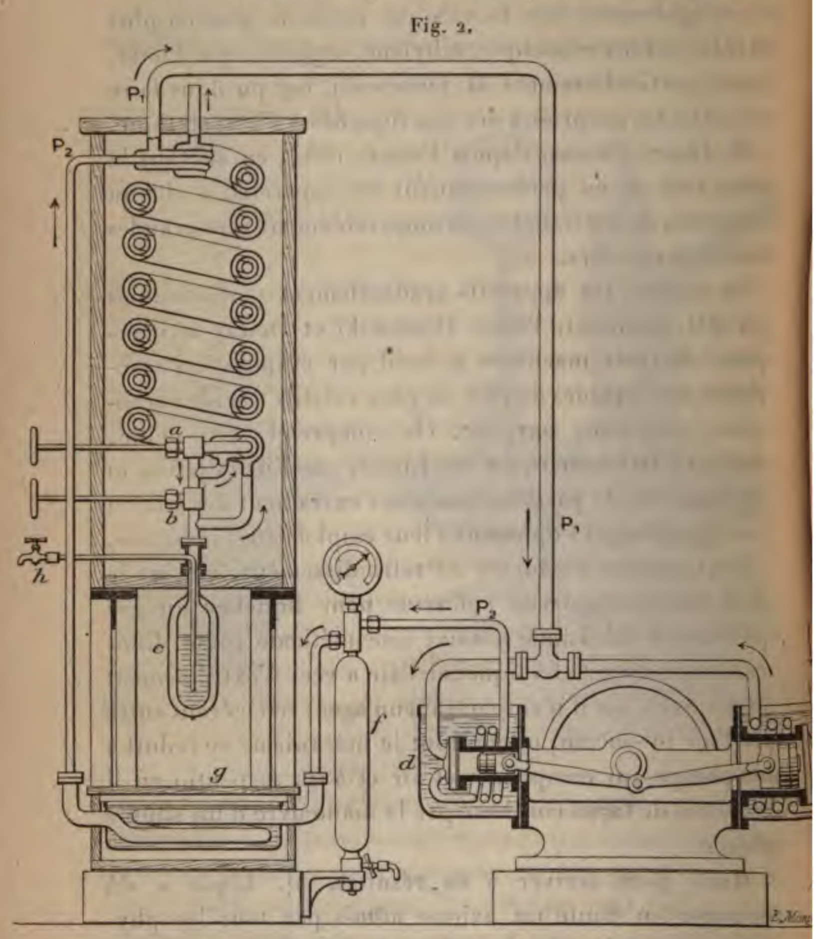
Pour arriver à obtenir ce refroidissement, qui est la condition nécessaire et suffisante pour liquéfier un gaz quelconque, M. Linde a suivi une méthode toute différente. Son appareil à liquéfier l'air a ceci d'extrêmement remarquable qu'il n'emploie aucun agent réfrigérant autre que l'air lui-même, et que tout le mécanisme se réduit à une pompe qui comprime cet air et à un serpentin où il se détend de façon continue par la manœuvre d'un simple robinet.

Mais, pour arriver à ce résultat, M. Linde a dû révoquer en doute un axiome admis par tous les physiciens, à savoir qu'une machine à air froid dépourvue de cylindre de détente (où se produit un *travail extérieur*) ne pourrait pas produire de froid du tout. Cela est absolument exact pour un gaz *parfait*, comme le supposent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, parce que, pour ce

gaz parfait, les forces *intérieures* sont infiniment petites.

M. Linde s'est heureusement souvenu que Thomson et Joule ont démontré depuis près de quarante ans que l'air

Fig. 2.



Appareil de Linde pour la liquéfaction de l'air.

atmosphérique n'est pas un gaz *parfait* et que, lorsqu'il s'écoule d'une pression élevée à une pression plus basse, il éprouve un refroidissement θ, *indépendant de l'éner-*

gie du jet, qui est donné par la formule

$$\theta = 0,276(p_1 - p_2)\left(\frac{273}{T}\right)^2,$$

où $p_1 - p_2$ représente la différence de pression en atmosphères, et T la température *absolue* du jet.

C'est sur le froid résultant de cette détente continue qu'est basée la nouvelle machine. Ce refroidissement, comme on peut le voir, est d'abord très faible (un quart de degré par atmosphère), ce qui nécessiterait des différences de pression formidables (au moins 800^{atm}) pour abaisser la température de l'air à — 200°. Inutile de dire que de pareilles pressions ne seraient pas pratiques. De plus, le travail de compression serait énorme. M. Linde a tourné ces deux difficultés très ingénieusement : 1° en *accumulant* les effets de la détente continue; 2° en ne laissant pas détendre l'air comprimé jusqu'à la pression atmosphérique.

L'accumulation des effets est obtenue au moyen de deux tuyaux concentriques en cuivre entrant l'un dans l'autre et de longueurs variables. Le tuyau intérieur est parcouru par l'air venant d'une pompe qui le comprime à 220^{atm} Arrivé au bout de ce tuyau, l'air se détend dans le second tuyau à 20^{atm} et le parcourt *en sens inverse* après s'être refroidi de 50° par la détente; mais, dans son trajet, il cède le froid produit à l'air qui arrive comprimé à 220^{atm}, de sorte qu'à l'extrémité du second tuyau l'air, détendu à 20^{atm}, retourne à la pompe de compression à la température ambiante, après avoir cédé tout le froid produit par la détente à l'air qui arrive. Ces deux tuyaux sont roulés en serpentin pour tenir moins de place, et isolés dans une caisse en bois bourrée de laine brute pour éviter les apports de chaleur extérieure. Par ce moyen la température, avant et après l'écoulement, s'abaisse graduellement jusqu'à ce que la température de liquéfaction soit atteinte et qu'une

partie de l'air qui s'écoule se rassemble à l'état liquide dans le récipient adapté à l'extrémité de l'appareil.

D'après la formule de Thomson et Joule, le *refroidissement* dépend de la *différence* des pressions $p_1 - p_2$, tandis que le *travail* de compression dépend du *quotient* de ces mêmes pressions $\frac{p_1}{p_2}$. Il y a donc avantage à avoir $p_1 - p_2$ très grand et $\frac{p_1}{p_2}$ le plus petit possible. C'est le résultat atteint par M. Linde en faisant $p_1 = 220^{\text{atm}}$ et $p_2 = 20^{\text{atm}}$ et non 1; en effet, $p_1 - p_2 = 200$, tandis que $\frac{p_1}{p_2} = 11$ et non 200, comme cela arriverait si l'on détendait jusqu'à la pression atmosphérique.

En somme, sans vouloir donner de description plus détaillée, la machine de M. Linde repose sur trois points principaux :

1° Refroidissement par *travail intérieur* de l'air se détendant et résultant de ce qu'il n'est pas un gaz parfait suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac;

2° Accumulation du refroidissement par le principe du contre-courant réalisé d'une façon parfaite par l'échangeur de température, composé de deux serpentins concentriques où l'air circule en sens inverse;

3° Diminution du travail de compression en ne laissant pas l'air se détendre jusqu'à la pression atmosphérique.

Tels sont les points extrêmement ingénieux qui caractérisent la machine de M. Linde et qui rendent industrielle la liquéfaction de l'air atmosphérique.

M. Linde construit des machines donnant 100^{kg} d'air liquide à l'heure pour une dépense de 180 chevaux-heure.

L'appareil du Dr Hampson repose sur le même principe que celui de Linde, avec cette différence que la détente a lieu directement à la pression atmosphérique. Le rendement est moins bon, mais l'appareil a l'avantage de donner de l'air liquide en 6 minutes. Celui que j'ai au

laboratoire me donne 2[l] d'air liquide à l'heure, en consommant 10 chevaux environ.

Avec un appareil Linde je consomme 16 chevaux et j'obtiens 7[l] d'air à l'heure après 30 minutes de mise en train.

Tout récemment M. Georges Claude, reprenant les expériences de Solvay, est parvenu à rendre pratique une machine à liquéfier l'air utilisant pour le refroidissement la détente sur un piston, avec production de travail extérieur. Sa machine donne 20[l] d'air liquide à l'heure. Le graissage des organes se fait, au début, avec des éthers de pétrole, et, durant l'état de régime, c'est l'air liquide qui sert au graissage. Cette solution paraît être plus simple et plus économique que la solution de Linde, mais elle est encore à l'état d'étude.

On suit très facilement l'abaissement de température au moyen d'une soudure thermo-électrique (constantan-fer), reliée à un galvanomètre Deprez-d'Arsonval indiquant jusqu'à $-250°$.

Une fois liquéfié, il faut pouvoir recueillir et garder cet air à la pression atmosphérique. Dès 1887 j'ai réalisé des récipients remplissant ces conditions.

C'est Dulong et Petit qui, dans leurs remarquables recherches sur le refroidissement, ont les premiers montré qu'un corps placé dans une enceinte vide se refroidit (ou se réchauffe) de vingt à vingt-cinq fois plus lentement que dans l'air atmosphérique.

Sans vouloir soulever aucune discussion de priorité, je crois devoir rappeler que, me basant sur les expériences de Dulong et Petit sur le pouvoir thermo-isolateur du vide, j'ai répandu depuis 1887, parmi les médecins français, des réservoirs en verre identiques, *comme destination et comme forme*, à ceux employés par M. Dewar.

Voici, en effet, ce que je disais dans une Note publiée le 11 février 1888 dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie* (Masson, éditeur) :

« Dans bien des circonstances il importe de réaliser un milieu aussi imperméable que possible à la chaleur et qui soit néanmoins parfaitement transparent. Après bien des essais, dans le détail desquels je ne saurais entrer ici, j'ai trouvé que le vide sec, fait dans un vase en verre, constitue une excellente enveloppe pour arrêter la chaleur obscure. L'appareil se compose en principe de deux vases en verre entrant l'un dans l'autre et soudés de façon à former un vase unique. Cet ensemble constitue un récipient qui présente deux cavités concentriques : l'une intérieure, qui est le réservoir proprement dit; l'autre annulaire, où l'on fait le vide sec à l'aide de la pompe à mercure. La transparence des parois de ce récipient permet de voir tout ce qui se passe dans son intérieur. L'enveloppe annulaire, où le vide sec existe, constitue la paroi thermo-isolatrice. J'ai pu constater qu'un liquide chaud, placé dans le vase intérieur, se refroidit de quinze à vingt fois plus lentement que si l'enveloppe isolatrice n'existait pas. Cette protection est encore bien plus efficace si l'on place dans l'appareil un liquide très froid, tel, par exemple, qu'un gaz liquéfié (acide sulfureux, acide carbonique et éther, chlorure de méthyle, etc.).

» ...Le résultat obtenu est déjà plus satisfaisant en plongeant le tube dans l'air sec, mais cette protection est bien moins efficace que le vide sec, parce que, dans l'air desséché, le tube s'échauffe par convection, l'air de l'espace annulaire passant constamment d'une des parois à l'autre. Dans un récipient constitué comme je viens de le dire, on peut conserver les gaz liquéfiés pendant des heures à la température ambiante et les manier aussi facilement que l'eau ordinaire, la transparence absolue du récipient permettant de suivre tous les phénomènes qui se passent dans le liquide. »

J'ajouterai que, pour produire avec le chlorure de méthyle (ou d'autres gaz liquéfiés) des températures aussi basses

qu'en évaporant ces liquides dans le vide, j'ai signalé depuis nombre d'années le procédé suivant qui dispense de tout mécanisme : il suffit de verser le chlorure de méthyle dans un vase *poreux* de pile pour que la température du liquide se maintienne automatiquement dans ce vase aux environs de — 60°, bien que le chlorure de méthyle bouille seulement à — 23°. Ce procédé est plus simple que l'insufflation d'air ou l'évaporation dans le vide et m'a rendu de grands services.

Par conséquent, les vases à vide existaient en France, et ont été utilisés dans le but spécial de conserver les gaz liquéfiés, comme forme et principe, dès l'année 1888 ; par conséquent, je le répète, un temps suffisant aujourd'hui pour démontrer que ces récipients existaient avant qu'on eût songé à la liquéfaction de l'air.

Un perfectionnement y a été apporté depuis, dont je n'avais pas besoin pour les expériences que je poursuivais, par Dewar, qui a consisté à argenter les deux parois de ce tube de façon à éliminer l'apport de chaleur par rayonnement. Dans ces conditions-là on améliore le rendement de ces vases, mais le principe reste le même.

Quoi qu'il en soit, à l'aide de ces vases, lorsqu'ils sont bien fabriqués, lorsque l'argenture est bien faite, on peut arriver à conserver l'air liquide, c'est-à-dire à conserver pendant des semaines entières des températures inférieures de plus de 200° à la température ambiante.

J'ai entre autres un de ces vases qui m'a été envoyé de Berlin, dans lequel j'ai pu conserver l'air liquide pendant 29 jours. On voit donc que l'apport de la chaleur extérieure est extrêmement faible.

Une question intéressante est de savoir par où se fait cet apport de chaleur : se fait-il par rayonnement ou par conduction ? Cet apport de chaleur semble se faire uniquement par la soudure qui relie entre eux les deux ballons. En effet, si l'on met cette bouteille sur une ba-

lance enregistrante, comme celle de Richard, par exemple, et si l'on examine la courbe d'évaporation, on voit que c'est une ligne droite ; cela montre par conséquent que la transmission de la chaleur est absolument indépendante de la surface de contact du liquide avec la boule ; il faut donc que cet apport arrive par conductibilité.

Voilà donc quels sont les procédés par lesquels on peut produire l'air liquide et par lesquels on peut conserver cet air liquide pendant un temps suffisant pour pouvoir faire des expériences de longue haleine.

Je vais passer maintenant très rapidement aux propriétés de cet air liquide. L'air liquide, bien entendu, est un mélange non seulement d'azote et d'oxygène, mais d'acide carbonique contenu dans l'air et qui n'est pas séparé dans l'appareil de Linde ; il contient en outre les nouveaux gaz atmosphériques dont nous devons la connaissance à lord Rayleigh et Ramsay : cet air liquide dans l'appareil de Linde, lorsqu'on en fait l'analyse, n'est pas constitué dans les mêmes proportions centésimales que l'air atmosphérique ; une très grande quantité d'azote s'évapore au moment de la liquéfaction, et le liquide qu'on recueille est beaucoup plus riche en oxygène que l'air atmosphérique. La densité de l'oxygène liquide à sa température d'ébullition à la pression atmosphérique est de 1,12 ; la densité de l'azote, de 0,88. De sorte que la densité de l'air liquide, contenant un volume égal d'azote et d'oxygène, se trouve être sensiblement la densité de l'eau ; elle égale 1. Il est donc extrêmement facile de connaître la richesse en oxygène d'un air liquide, tout simplement en plongeant un densimètre dans cette air liquide. En effet, si l'on trouve, par exemple, comme je l'ai trouvé au moment de la liquéfaction, une densité de $\frac{96}{100}$, c'est-à-dire de 960^g par litre, en établissant une simple proportion, on a, si x est le pourcentage, en volume, de l'oxygène et y

celui de l'azote,

$$0,88x(\text{azote}) + 1,12y(\text{oxygène}) = 0,96.$$

Et, d'autre part :

$$x + y = 1.$$

On déduit de cette donnée-là que le mélange que nous avons sous les yeux contient en volume :

Oxygène........................	33,7 pour 100
Azote...........................	66,7 »

et en poids :

Oxygène........................	38,9 pour 100
Azote...........................	61,1 »

Cet air liquide à sa température d'ébullition, qui est d'environ −191°, se comporte comme l'eau dans une carafe. Cet air liquide est un peu louche, parce qu'il contient des cristaux d'acide carbonique : pour le rendre limpide, il suffit de le filtrer sur un filtre ordinaire en papier. L'acide carbonique reste sur le filtre à l'état neigeux, et l'air devient parfaitement limpide.

Il présente une légère teinte bleuâtre due principalement à l'oxygène ; lorsqu'il y a de l'azote pur, le liquide est parfaitement incolore ; lorsqu'au contraire sa teneur en oxygène augmente, la coloration bleue augmente également.

Les autres propriétés physiques de l'air liquide sur lesquelles je vais passer rapidement sont la propriété extrêmement curieuse de l'action de ces basses températures sur la résistance et la constitution des corps ; les substances plongées dans l'air liquide ont la propriété de durcir d'une façon extrêmement remarquable et les plus élastiques deviennent cassantes ; une expérience tout à fait typique est celle du caoutchouc ; ainsi, un morceau de caoutchouc, après avoir été plongé dans l'air liquide,

devient dur et se casse comme du verre, et quand il est revenu à la température ambiante il reprend toutes ses propriétés. Cette propriété du durcissement donne donc aux corps qui ont subi l'action de l'air liquide une très grande friabilité, et c'est un procédé très simple pour pulvériser les corps les plus rebelles, comme le liège, la viande, etc.

Cela permet encore de réduire en poudre des corps très difficiles à pulvériser, les microbes, par exemple; il suffit de les refroidir dans l'air liquide et de les piler dans un mortier.

C'est un moyen de vérifier si la levure de bière contient un ferment soluble alcoolique.

Une autre propriété intéressante de ces abaissements de température, c'est la résistance tout à fait particulière qu'ils communiquent aux objets qui ont été ainsi refroidis. Nous avons vu, tout à l'heure, par exemple, que le caoutchouc prend une dureté exceptionnelle et présente une résistance à la rupture beaucoup plus grande; mais cette résistance à la rupture augmente également dans tous les autres corps, et principalement dans les métaux. Je prends, par exemple, un fil de fer dont la limite de rupture est de $1^{kg},200$ et qui a $\frac{2}{10}$ de millimètre de diamètre environ, et je le suspends par son crochet supérieur à une potence; à son crochet inférieur nous suspendons un plateau de balance et nous versons de l'air liquide dans le tube dans lequel nous avons préalablement introduit le fil, de façon à le refroidir. Quand ce fil de fer sera très froid, nous allons le charger graduellement, et je vais pouvoir mettre un poids trois ou quatre fois plus considérable qu'à la température ambiante : il ne va pas se casser; nous allons laisser évaporer l'air liquide : lorsque le fil reviendra à la température de l'air ambiant, on verra le fil se casser.

Un autre phénomène intéressant, dû à ces basses températures, c'est le changement de coloration des corps :

ainsi, par exemple, un papier coloré en rouge par le biiodure de mercure, après avoir été plongé dans l'air liquide, se décolore et passe au jaune; il reprendra sa coloration rouge quand il sera revenu à la température ambiante.

A ces basses températures, les affinités chimiques disparaissent pour ainsi dire totalement, de sorte qu'on peut plonger impunément dans l'air liquide, par exemple, les substances le plus facilement oxydables, le potassium, le phosphore : il n'y a absolument aucune réaction chimique.

Néanmoins, lorsqu'on amorce la réaction, cette réaction peut se continuer, et l'on arrive ainsi à utiliser certaines réactions pour produire des températures extrêmement élevées ou pour produire des explosifs d'une nature tout à fait particulière : une allumette présentant encore un point en ignition continue à brûler avec une très grande activité dans l'air liquide en développant une température excessive.

On a tenté l'application industrielle de cette propriété pour remplacer l'arc électrique par l'injection d'air liquide dans un mélange de chaux et de charbon; on arrive à produire du carbure de calcium, mais ce procédé n'a pas donné de rendement suffisant pour pouvoir remplacer les procédés habituels.

Enfin, les actions chimiques s'arrêtant à ces températures-là, les phénomènes photographiques sont également suspendus, ou du moins ralentis considérablement, ainsi que Dewar l'avait signalé et que Lumière l'a démontré depuis.

Enfin, une autre propriété extrêmement remarquable de ces basses températures, c'est de permettre une méthode de séparation en différents gaz qui est extrêmement précieuse; on arrive, en graduant suffisamment ces températures, à pouvoir séparer les gaz les uns des autres par des liquéfactions successives; mais cela ne se borne pas à la séparation des gaz, on peut également arriver à séparer

les liquides. Ainsi, j'ai proposé dernièrement un moyen, par exemple, pour avoir des thermomètres à liquide incongelable à ces basses températures : c'est de distiller des pétroles de manière à éliminer les substances qui pouvaient se congeler dans l'air liquide. Le procédé est extrêmement simple : les pétroles peuvent contenir certaines vapeurs, hydrocarbures, condensables aux basses températures, de la benzine, de l'éthane en solution. La première chose à faire, c'est de séparer ces gaz : on commence à soumettre le pétrole au vide, avec la trompe on entraîne les gaz en solution, puis on procède à une première congélation pour séparer la benzine dans le chlorure de méthyle à — 23°; puis, pour séparer les autres produits dont le point de fusion est encore plus bas, on plonge le pétrole dans un mélange d'acide carbonique et d'acétone à — 80°, et l'on arrive ainsi à condenser une autre série; puis, enfin, si l'on met ce pétrole en communication avec l'air liquide, de façon à obtenir une distillation de la manière suivante : en chauffant le pétrole à — 80° et en le refroidissant à — 190°, on arrive ainsi à avoir des pétroles tout à fait incongelables dans l'air liquide, et pouvant servir à la construction de thermomètres pouvant remplacer les appareils galvanométriques.

Comme procédé de séparation, je signalerai, pour les expériences que je poursuis en ce moment, et dans lesquelles il faut préparer une très grande quantité d'hydrogène, un procédé qui me permet d'avoir de l'hydrogène à l'état pur; au lieu de préparer ce gaz par le zinc ou par l'électrolyse, je le prépare simplement par le gaz d'éclairage; ce gaz contient 50 pour 100 en volume d'hydrogène, 45 à 48 pour 100 de méthane, une petite quantité d'oxyde de carbone, quelques traces d'acide carbonique, et enfin des vapeurs hydrocarbonées. Pour séparer tous ces corps, il suffit de placer, dans une éprouvette remplie d'air *liquide*, un tube à travers lequel on fait passer le gaz

d'éclairage; puis, dans cette éprouvette, tous les corps autres que l'hydrogène sont condensés à l'état liquide ou solide. On fait arriver le gaz par le tube extérieur, qui se refroidit au contact de l'air liquide et abandonne tous les corps autres que l'hydrogène.

Expérience. — Le gaz d'éclairage perd son pouvoir éclairant; si je mets dans le reste de la flamme un fil de platine, il prend un éclat éblouissant à cause de la présence de l'hydrogène.

Ce procédé semble peu pratique. Mais il n'est pas nécessaire de passer par l'intermédiaire de l'air liquide pour arriver à produire de l'hydrogène pur : il suffit de prendre le gaz d'éclairage, de le dépouiller des hydrocarbures liquides ou à l'état de vapeur et de faire passer ensuite le gaz dans la machine Linde, de le comprimer à 200^{atm}, le laisser détendre, comme vous faites pour l'air; dans ces conditions, il résulte que le formène, qui représente 45 pour 100 environ du gaz, tombe à l'état liquide, est recueilli, et c'est de l'hydrogène presque pur qui sort de l'autre côté.

On voit donc que ces basses températures permettent de procéder à la séparation purement physique, qui rendra de grands services à l'industrie et surtout aux recherches scientifiques. Dans le procédé que je viens d'indiquer, il est très facile de trouver les éléments d'un chalumeau de laboratoire : il suffit de recueillir l'air liquide qui s'évapore, et de l'envoyer dans un chalumeau avec l'hydrogène pur pour faire des soudures autogènes.

La chaleur spécifique des métaux a été l'objet des recherches de Behn en Allemagne : au fur et à mesure qu'on se rapproche de zéro, elle va en diminuant graduellement et, au voisinage de ce zéro absolu, une très petite quantité de chaleur suffit pour élever d'une façon très notable la température des corps en question.

La chaleur de vaporisation de l'air a également été me-

surée; je l'ai mesurée par un procédé grossier, mais suffisant, qui est le suivant : on met un ballon sur le plateau d'une balance; on voit ce qu'il perd à la température ambiante lorsque vous le laissez évaporer spontanément, puis parallèlement la perte de poids, lorsque vous placez dans le ballon une lampe à incandescence dont vous mesurez l'énergie : vous avez la quantité de chaleur apportée, la quantité de liquide évaporée et vous déduisez la chaleur de la volatilisation. J'ai trouvé environ 65^{Cal}.

Enfin, j'ai mesuré la chaleur spécifique de l'air à différentes pressions et diverses températures; tous les calculs ont été établis sur cette base que la chaleur spécifique de l'air est toujours égale à 0,21 comme elle l'est à la température et à la pression ambiantes. J'ai fait une série de déterminations à 0°, et à — 100° avec des pressions différentes : eh bien, à — 100°, c'est-à-dire avec l'air gazeux, lorsqu'il est encore très loin du point critique, en mesurant la chaleur spécifique de l'air, voici quels nombres j'ai obtenus :

A — 100°, la chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids égale :

A la pression de	10^{atm}	0,2585
»	20	0,284
»	38	0,375
»	75	0,866

On voit, par conséquent, qu'à 75^{atm} et à moins 100^{atm} la chaleur spécifique a presque quadruplé. On est donc très loin de compte lorsqu'on fait le calcul sur le travail ou l'énergie qu'il faut pour abaisser la température de l'air jusqu'au point critique, lorsqu'on suppose que la chaleur spécifique de l'air est une constante; cette constante varie énormément suivant la pression, et suivant la température à laquelle on opère; par conséquent, ce qu'il y a de plus court, c'est l'expérimentation pour établir ces nouvelles machines.

J'arrive maintenant à l'action de ces basses températures sur les phénomènes vitaux; on sait que les phénomènes vitaux peuvent se diviser en deux grandes catégories : ceux qui se passent dans les tissus par l'intermédiaire des ferments solubles, par exemple tous les phénomènes caractéristiques de la digestion et un très grand nombre de fermentations; l'action de la levure de bière, par exemple, sur le sucre de canne, qu'elle dédouble en lévulose et glucose, ce dédoublement étant nécessaire pour que la cellule puisse utiliser le sucre : le même phénomène a lieu dans l'intestin. Si l'on injecte dans le sang du sucre, on constate son passage intact dans les urines. Il ne se brûle pas tant qu'il n'est pas dédoublé : eh bien, ces phénomènes sont produits par des ferments solubles qui constituent les divers sucs digestifs. J'ai vu qu'en les soumettant à l'air liquide ils perdent leur propriété, mais la reprennent quand ils reviennent à la température ambiante.

La deuxième catégorie de phénomènes vitaux, c'est la vie de la cellule elle-même : les cellules sur lesquelles on peut expérimenter le plus facilement, ce sont les cellules microbiennes, les différents microbes pathogènes dont je n'ai pas à citer l'énumération, puisqu'elle croît tous les jours. Ils sont également restés insensibles à la température de l'air liquide, et non seulement en les y soumettant pendant quelques heures, mais en les y laissant pendant trois semaines. Il y en a un qui est tout à fait remarquable pour ces études, c'est le bacille qui a été étudié par Charrin, le bacille pyocyanique, qui a la propriété, indépendamment des substances solubles qu'il émet, de sécréter une matière colorante bleue qui lui a valu son nom; ce bacille est extrêmement sensible et il suffit qu'il soit atteint dans sa vitalité par une cause aussi minime que possible, pour cesser immédiatement sa sécrétion : on peut le laisser dans l'air liquide jusqu'à trois semaines : c'est à peine s'il accuse une diminution dans sa sécrétion colorée; par con-

séquent, vous voyez que ces basses températures sont tout à fait différentes des températures de l'ordre opposé de l'échelle, c'est-à-dire des températures au-dessus de zéro, puisqu'une température de + 50° tue les cellules vivantes de notre organisme, tandis qu'une température de — 200° reste sans action.

Pourquoi cette résistance, d'une part, et pourquoi, au contraire, cette facilité de tuer les cellules lorsqu'on s'élève de quelques degrés seulement au-dessus de la température du corps? Cela tient, je crois, à ce que, dans les cellules, il s'exerce intérieurement des pressions osmotiques qui sont extrêmement intenses : ces pressions peuvent s'évaluer à des centaines et même un millier d'atmosphères; or, il arrive ce fait, c'est que, dans une cellule où l'eau se trouve comprimée par des pressions osmotiques à ce degré, l'eau se trouve exactement dans le cas de l'eau qui se trouve dans un bloc d'acier (expérience de Mousson) sur lequel on exerce une pression : cette eau ne peut pas se congeler ou se congèle à une température d'autant plus basse que la pression exercée est plus considérable; on peut empêcher l'eau de se congeler même à 30° au-dessous de zéro, si l'on exerce sur elle une pression suffisante; il en est de même des cellules; et la preuve, c'est que les cellules de levure de bière qui résistent à la température de l'air liquide, si vous venez à abaisser la tension osmotique de l'intérieur de ces cellules, en les mettant préalablement dans une solution sucrée ou contenant du sel marin, c'est-à-dire qui n'est pas isotonique avec la solution que renferment les cellules; lorsque vous avez ainsi abaissé cette tension osmotique, ce qui ne touche pas du tout à la vitalité des cellules, et si vous les mettez alors dans l'air liquide, elles sont tuées par la congélation, parce que l'eau a pu se congeler à leur intérieur et a brisé leurs enveloppes.

Cela explique pourquoi les températures inférieures à

zéro ne tuent pas les cellules vivantes et pourquoi, au contraire, les températures au-dessus de la température ambiante les tuent, parce qu'elles coagulent la matière albuminoïde. Il n'y a donc pas ici une résistance spécifique.

J'arrive aux phénomènes magnétiques, sur lesquels je suis obligé de passer rapidement.

Les phénomènes magnétiques prennent une certaine intensité à ces basses températures et, par exemple, présentent leur maximum de variation et de sensibilité avec certains aciers particuliers, par exemple l'acier au nickel, point sur lequel Guillaume a insisté d'une façon particulière. Guillaume, puis Osmont, Le Chatelier ont montré que le nickel introduit dans ces aciers faisait que le magnétisme n'apparaissait qu'à une température beaucoup plus basse que dans l'acier n'en contenant pas.

De sorte que, pour rendre magnétiques certains de ces aciers au nickel, il suffit de les plonger dans l'air liquide. Il y a dans ces aciers deux variétés particulières : l'une qui, après avoir été trempée dans l'air liquide et avoir acquis cette propriété magnétique, la conserve lorsqu'elle revient à la température ordinaire : c'est ce que Guillaume appelle l'*acier irréversible;* et l'autre, au contraire, qui perd ces propriétés magnétiques : c'est l'*acier réversible.*

Nous avons également étudié les coefficients de variation des aimants, les variations de perméabilité, d'hystérésis et de conductibilité électrique.

Je tiens à donner les chiffres que nous avons pu vérifier et voir par nous-mêmes, et lorsque j'aurai dit que ces mesures ont été faites dans les ateliers Carpentier avec la collaboration de M. Armagnat, ce sera dire qu'elles méritent toute confiance.

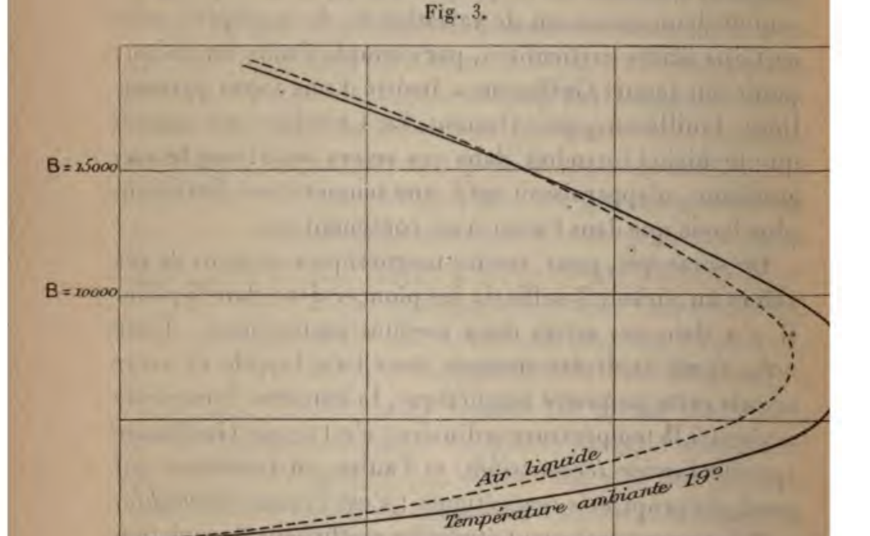
Nous avions cinq échantillons de barreaux d'acier d'Allevard, et nous avons mesuré à l'aide du balistique le magnétisme de ces aimants à $-190°$ et à $+10°$.

Voici quels furent les résultats de ces expériences : la

perte de magnétisme de A à C, c'est-à-dire à partir de la température ambiante, passant à celle de l'air liquide, puis revenant à la température ambiante, a été de 2 pour 100 pour le premier échantillon, de 1,3 pour le second, de 3,2 pour le troisième, de 4,25 pour le quatrième, de 3,1 pour le cinquième, et de 1,45 pour le sixième.

Ce qui donne pour coefficient moyen de variation

Fig. 3.



Variation de la perméabilité du fer doux à la température ambiante et dans l'air liquide.

entre $+10^{\circ}$ et -190°, $\frac{2}{10000}$ pour le premier échantillon, $\frac{3}{10000}$ pour le deuxième, $\frac{3,5}{10000}$ pour le cinquième, $\frac{3,5}{10000}$ pour le sixième.

Voici maintenant les expériences qui ont été faites sur la perméabilité du fer doux mesurée au balistique, et par le renversement du courant magnétisant; ces expériences ont été faites en partant de la température ambiante et en allant à -190°, et revenant à la température ambiante.

Eh bien, on constate, en gros, que dans l'air liquide, pour un certain degré de force magnétisante, la perméabilité diminue; elle diminue pour une certaine valeur de la force magnétisante; puis à partir de cette valeur, où elle se rapproche de la valeur qu'on obtient à la température ambiante, elle arrive à l'égaler, et les choses se passent ainsi jusqu'à la fin. Au retour, on revient sensiblement sur ses pas : on a exactemeut les mêmes phénomènes; en somme, à la température de l'air liquide, il y a un simple déplacement de la courbe qui est assez difficile à interpréter, mais la perméabilité change très peu; il en est de même de l'hystérésis, qui varie extrêmement peu à ces basses températures.

FORCE MAGNÉTISANTE, INTENSITÉ DU CHAMP, INTENSITÉ D'AIMANTATION, INDUCTION.

Perméabilité d'un anneau de fer mesurée au balistique, par renversement du courant magnétisant.

1° Température ambiante.		2° Air liquide.		3° Revenu à la température ambiante.	
H.	B.	H.	B.	H.	B.
0,27	82	0,277	55	0,52	275
0,52	275	0,52	138	»	»
0,78	715	0,78	330	»	»
1,04	1540	1,04	580	1,04	1620
1,56	4175	1,56	2700	1,56	4025
2,35	7000	2,35	6250	»	»
3,13	8950	3,13	8420	3,13	8900
4,18	10670	4,18	10350	»	»
5,22	12000	5,22	11700	5,22	11950
6,95	13700	6,95	13650	6,95	13750
8,73	14850	8,71	14850	8,71	14850
14,5	16900	14,4	17050	14,4	16900
»	»	18,3	17800	18,3	17600
»	»	26,1	18800	26,2	18550
»	»	34	19310	34	19100

BARREAUX D'ACIER TREMPÉ FRAICHEMENT AIMANTÉS.

Acier d'Allevard.

A + 18°..........	74,5	75,5	78	82	80	69
A − 190°..........	76,5	79	81	84,5	83	72,5
A + 10°..........	73	74,5	75,5	78,5	77,5	68
Perte de A à C....	2 %	1,3 %	3,2 %	4,25 %	3,1 %	1,45 %
Coefficients de variation entre + 10° et − 190°........	0,00024	0,00030	0,000365	0,00038	0,000355	0,0003[illegible]

Je passe rapidement sur la dernière question, qui est la plus importante au point de vue électrique : c'est la variation de résistance avec l'abaissement de température. Cette variation de résistance est excessivement élevée dans les métaux purs; dans les alliages, au contraire, cette résistance est beaucoup plus faible, comme on le savait, pour les températures ordinaires. Mais pour les métaux, elle est tout à fait particulière pour chaque espèce de métal; bien que la loi semble être la même pour tous, il y a des écarts extrêmement grands suivant la nature de ces métaux : ainsi, pour le cuivre, par exemple, qui est moins variable que le fer, voici les résultats que nous avons obtenus avec M. Armagnat; je vais vous montrer les phénomènes en bloc :

Résistances.

Nature.	Diamètre.	Résistivité microhms cm.		R.	*t.*	Acide CO^2.	Air liquide.	Coeffic. moyen entre +20° et −190°.	
	mm		°		°				
Cuivre	0,188	1,72	20	1,162	19	0,682	0,170	0,00427	16 janvier 1902.
Or	0,3	2,68	17	0,671	»	0,458	0,233	0,00326	
Argent...............	0,22	1,62	17	0,793	»	0,493	0,166	0,00395	
Platine pur écroui	0,50	10,90	18	0,848	»	0,538	0,199	0,00382	
Le même recuit.......	0,50	10,62	18	0,847	»	0,533	0,177	0,00396	
Platine iridié?........	0,50	27,7	18	2,317	»	2,081	1,813	0,00110	
Platine rhodié?.......	0,50	27,4	18	2,123	»	1,888	1,616	0,00120	
Platine pur...........	0,505	10,70	21	1,005	17	»	0,225	0,00390	Autre provenance.
Platine rhodié........	0,51	»	»	2,583	»	»	1,983	0,00116	23 janvier 1902.

Couples thermo-électriques.

	T. ambiante.	Air liquide.	Acide CO^2.	Eau bouillante.	Soufre.	Or.
Platine-platine iridié	19°	$-0^{volt},001255$	$-0^{volt},000850$	$+0^{volt},001150$	$+0^{volt},006750$	$+0^{volt},018600$
— platine rhodié..........	»	$-0^{volt},001090$	$-0^{volt},000755$	$+0^{volt},001035$	»	»

Une petite bobine en fil de cuivre qui présente environ 80 ohms de résistance : en faisant passer un courant provenant d'un accumulateur dans son intérieur, la valeur du courant est indiquée par le déplacement d'une aiguille de galvanomètre.

Je plonge cette bobine dans l'air liquide, et l'on voit que le courant augmente.

On trouve environ 6 pour le cuivre, c'est-à-dire que sa conductibilité à — 190° devient un peu plus de six fois sa conductibilité à zéro.

Je montre le phénomène d'une façon plus nette avec des lampes à incandescence :

Nous prenons une résistance d'environ 100 ohms que nous intercalons sur le circuit : nous sommes à peine au rouge; je plonge la résistance daus l'air liquide, et les 10 lampes de 16 bougies 110 volts présentent un vif éclat.

D'après un dernier travail de Dewar, cette résistance va graduellement en diminuant à mesure qu'on se rapproche de zéro; mais lorsqu'on arrive à 250° au-dessous de zéro, cette courbe n'est plus une ligne droite et va en diminuant de moins en moins, de sorte que cette conductibilité à zéro n'est pas une quantité absolue; il y a encore une résistance. A la température d'ébullition de l'hydrogène liquide, la résistance du cuivre deviendrait 105 fois moindre.

Je terminerai cette Note en mettant en évidence le magnétisme de l'oxygène et en montrant que ce corps s'attache aux pôles de l'aimant avec une force assez grande pour contre-balancer l'influence de la pesanteur, et l'on a ainsi la possibilité de séparer, de trier l'oxygène et l'azote qui n'est pas magnétique à l'aide de l'aimant, comme on trie de la limaille de cuivre et de la limaille de fer.

On y arrive encore mieux en évaporant dans le vide l'air liquide jusqu'à la température de solidification de

l'azote : à ce moment, il suffit de présenter cette gelée aux pôles d'un aimant pour que le liquide sorte des mailles de l'azote qui l'enveloppe et se fixe sur les pôles de l'aimant ; ce fait est dû à ceci : la tension de vapeur de l'azote est beaucoup plus élevée que celle de l'oxygène bouillant dans le vide ; de sorte que, à un moment donné, l'oxygène ne s'évapore plus, tandis que, l'azote continuant à s'évaporer, c'est lui qui se solidifie et l'oxygène reste à l'état liquide.

Expérience. — L'air liquide s'accroche aux pôles de l'aimant, et, si je romps le courant de l'électro-aimant, tout va tomber.

L'air est un excellent isolant et, à ce point de vue-là, présente une résistance au passage de l'étincelle extrêmement élevée, de sorte que, si l'on prend une bobine donnant 50^{cm} d'étincelles, qu'on plonge l'extrémité de cette bobine dans l'air liquide, les étincelles n'éclatent même pas à 5^{mm}.

On peut montrer l'action isolante de l'air liquide avec les courants de haute fréquence ; ceci est une réduction de la bobine de Tesla : le primaire est à l'intérieur, le secondaire à l'extérieur ; elle est placée dans une caisse en bois que je remplis d'air liquide, et l'on voit que cet air liquide joue plus efficacement le rôle d'isolant que l'huile de paraffine : nous avons un appareil de haute fréquence constitué par un transformateur de 15 000 volts alternatifs, qui charge un condenseur plongeant dans l'huile. Deux tiges constituent l'interrupteur. Au lieu de souffler l'étincelle, comme le fait Thomson, par un jet d'air, ou par un champ magnétique comme Tesla, je souffle l'étincelle en faisant tourner les électrodes : c'est plus économique et plus efficace. Cela a encore cet avantage que vous pouvez voir les intermittences du courant, et, si vous connaissez la vitesse de rotation, vous pouvez arriver à les compter.

Nous allons remplacer le solénoïde par le primaire de cette bobine et verser de l'air liquide (expérience).

Enfin, une dernière expérience montrera comment je prépare l'ozone à un état qui permet de l'obtenir sen-

Fig. 4.

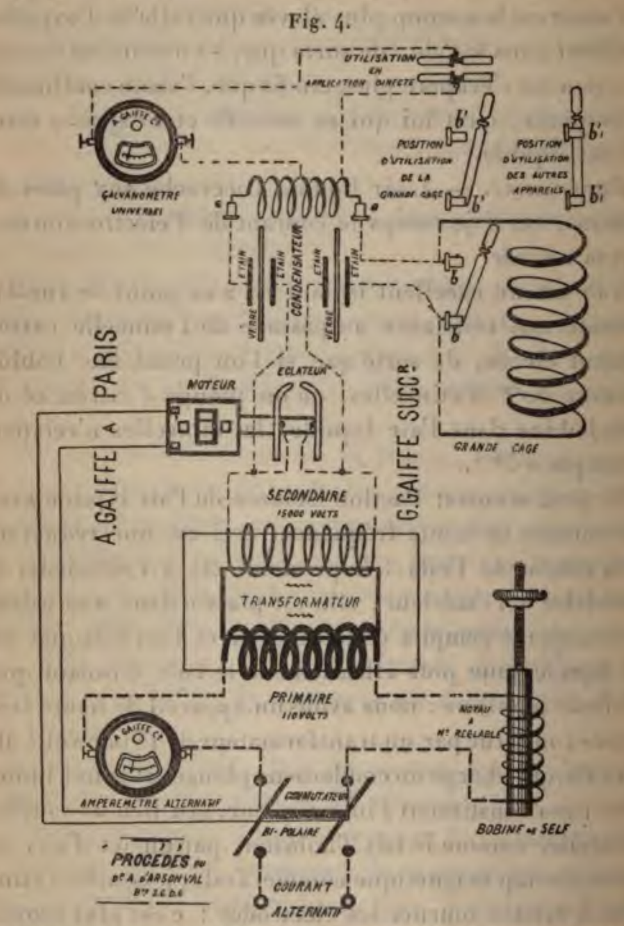


Table d'expériences de haute fréquence, avec *éclateur* tournant.

siblement inoffensif; nous l'obtenons ici à l'état liquide en dissolution dans l'air liquide. Nous avons un transformateur de 15000 volts qui actionne un appareil ozo-

neur de Berthelot; dans l'intérieur d'un autre vase, nous allons mettre l'air liquide, faire passer l'oxygène dans l'ozoneur, et, au bout de très peu de temps, vous allez voir l'ozone à l'état liquide, de couleur bleue caractéristique, couler le long du tube et se dissoudre dans l'air liquide en lui donnant une teinte bleue plus accusée.

On peut ainsi arriver jusqu'à l'ozone liquide pur, dont la température d'ébullition est de — 118°, c'est-à-dire plus élevée que celle de l'air liquide. Il n'y a donc absolument aucun danger à ce que cet ozone se décompose. Il n'en est pas de même si on le manie à sa température d'ébullition, à — 118°; il détone sous l'influence du moindre choc : il suffit d'y plonger une aiguille thermo-électrique pour prendre sa température, pour qu'immédiatement il fasse explosion. En mélangeant de l'ozone liquide et de l'acétylène solide, j'ai constitué l'explosif le plus puissant que l'on connaisse, car il est constitué par deux corps endothermiques.

On me demandait ce qu'il arriverait si l'on se versait de l'air liquide sur la main : il n'arrive rien. Pourtant, si on la laissait plongée pendant longtemps, ce serait dangereux; mais si l'on ne la laisse pas longtemps en contact, on ne sent sur la main qu'une légère fraîcheur. Il en est de même de l'air liquide en contact avec les muqueuses : il ne produit pas de brûlure, parce qu'il y a caléfaction.

Enfin, je montre l'expérience des spectres d'absorption de l'air liquide; l'air liquide est extrêmement transparent pour toutes les radiations : on voit deux raies caractéristiques dans les zones rouge et jaune qui sont analogues à celles que donne l'hémoglobine du sang, et une autre, particulière à l'azote, dans la zone violette.

Ceci suffit pour vous montrer combien l'air liquide reste transparent dans les autres régions.

J'arrête ici ces expériences pour ne pas abuser de la patience du lecteur. Je pourrais ajouter que, grâce à la

température exceptionnellement basse de l'air liquide, j'ai pu facilement montrer le phénomène de Pelletier. Comme on le sait, l'effet Pelletier est la résultante de deux phénomènes opposés. Le courant qui traverse la soudure (dans le bon sens) tend à la refroidir proportionnellement à la chute de potentiel EI (phénomène Pelletier), mais il tend aussi à l'échauffer proportionnellement à RI^2 (loi de Joule). En refroidissant préalablement la soudure à la température de l'air liquide on diminue considérablement R, et c'est le phénomène Pelletier alors qui devient prédominant. J'ai proposé ce moyen, il y a trois ans, pour se rapprocher du zéro absolu, sans aucune prétention d'ailleurs à l'atteindre.

Quand je pourrai montrer l'hydrogène liquide, nous reprendrons bien des points laissés aujourd'hui dans l'ombre et nous verrons quel avenir économique et social est réservé à l'emploi de ces basses températures.

CHAMP ÉLECTROSTATIQUE PERMANENT ET VARIABLE D'UNE BOBINE PARCOURUE PAR UN COURANT ÉLECTRIQUE;

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

I. — PROBLÈME PROPOSÉ.

1. Le champ électrostatique dû à un courant constant ou lentement variable ne paraît avoir été étudié que dans le cas assez exceptionnel des câbles ou des fils télégraphiques, considérés loin de leurs extrémités. Je me propose d'étudier dans ce Mémoire un ensemble de cas dont la solution peut être donnée d'une manière complète par une formule très simple. Le circuit est constitué par un cylindre mince de forme quelconque dont une génératrice est le siège de la force électromotrice, de manière que tout le phénomène soit le même dans chaque section droite du cylindre.

Ce cylindre conducteur enferme un espace vide et est entouré lui-même d'un espace vide indéfini.

Je traiterai le problème au point de vue purement électrostatique, en négligeant les phénomènes d'induction et en prenant pour état initial l'état neutre général. En appelant V_0 et V_2 les potentiels dans l'espace intérieur et extérieur au cylindre, et V_1 le potentiel dans la masse conductrice (de conductibilité k), les équations générales à intégrer seront

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0, \qquad (V_0, V_1, V_2)$$

et aux surfaces de séparation du conducteur et de l'isolant extérieur

$$4\pi k \frac{\partial V_1}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial V_2}{\partial n}, \qquad V_1 = V_2$$

et de même pour la surface interne.

2. Lorsque le cylindre est mince, l'équation de l'intérieur du conducteur et les deux de sa surface se condensent en une seule. Soit e l'épaisseur du cylindre en un point défini par sa distance s à la pile, comptée le long du cylindre; l'intensité du courant $-ke\frac{\partial V_1}{\partial s}$ se conserve dans l'état permanent; dans l'état variable, elle fournit aux charges superficielles, ce qui donne l'équation

$$(2) \qquad \frac{\partial}{\partial s}\left(ke\frac{\partial V_1}{\partial s}\right) = \frac{-1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial V_0}{\partial n_0} + \frac{\partial V_2}{\partial n_2}\right),$$

les normales étant prises vers l'isolant.

II. — Cylindre circulaire.

3. Traitons d'abord le cas particulier du cylindre circulaire d'épaisseur uniforme très petite, e, de rayon moyen R. Les solutions intérieure et extérieure se déduiront évidemment l'une de l'autre en faisant l'inversion par rapport au centre du cercle. Prenons donc pour coordonnées l'angle au centre α et le logarithme népérien β

du rapport $r : \mathrm{R}$, qui sont orthogonales et isothermes.

$$\Delta\alpha = 0, \qquad \Delta\beta = 0,$$
$$V_0 = f(\alpha, \beta), \qquad V_2 = f(\alpha, -\beta).$$

A la surface

$$\beta = 0, \qquad V_1 = V_2 = f(\alpha, 0),$$
$$\frac{\partial V_0}{\partial n_0} = -\frac{\partial V_0}{\mathrm{R}\,\partial\beta}, \qquad \frac{\partial V_2}{\partial n_2} = -\frac{\partial V_2}{\mathrm{R}\,\partial\beta},$$

car

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial \log\left(\frac{r}{\mathrm{R}}\right)} = r\frac{\partial}{\partial r}.$$

Il reste donc à déterminer V_0, par exemple, au moyen des deux équations

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 V_0}{\partial\alpha^2} + \frac{\partial^2 V_0}{\partial\beta^2} = 0 \qquad (-\infty < \beta < 0)$$

et

$$(2) \qquad \frac{ke}{\mathrm{R}^2}\frac{\partial^2 V_0}{\partial\alpha^2} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{2}{\mathrm{R}}\frac{\partial V_0}{\partial\beta}\right) \qquad (\beta = 0),$$

les deux expressions de $\frac{\partial V_0}{\partial n_0}$, $\frac{\partial V_2}{\partial n_2}$ étant égales le long du cylindre conducteur.

La comparaison des équations (1) et (2) montre immédiatement qu'on aura une solution en prenant

$$V_0 = f\left(\alpha, \beta - 2\frac{\pi ke}{\mathrm{R}}t\right)$$

pour l'état variable.

4. *État permanent.* — Pour l'état permanent, l'équation (2) donne, pour $\beta = 0$,

$$V_1 = \frac{\mathrm{E}\alpha}{2\pi},$$

en choisissant pour origine des angles α le point diamétralement opposé à la pile, de force électromotrice E.

Nous ne pouvons pas appliquer cette solution à tout l'espace intérieur, parce que la discontinuité qu'elle donne pour $\alpha = \pm\pi$ s'étendrait dans l'isolant, sur tout le diamètre du centre à la pile, tandis qu'elle doit être limitée

au conducteur. Mais nous satisferons à toutes les conditions intérieures en prenant V_0 proportionnel à l'angle dont le sommet est à la pile même et dont la valeur est, le long du conducteur, égale à $\frac{\alpha}{2}$.

Dans l'intérieur du cylindre, cet angle est

$$\text{arc tang} \frac{\varepsilon^{\beta} \sin\alpha}{\varepsilon^{\beta} \cos\alpha + 1}.$$

Prenons donc dans l'état permanent

$$(A) \qquad V_0 = \frac{E}{\pi} \text{arc tang} \frac{\varepsilon^{\beta} \sin\alpha}{\varepsilon^{\beta} \cos\alpha + 1},$$

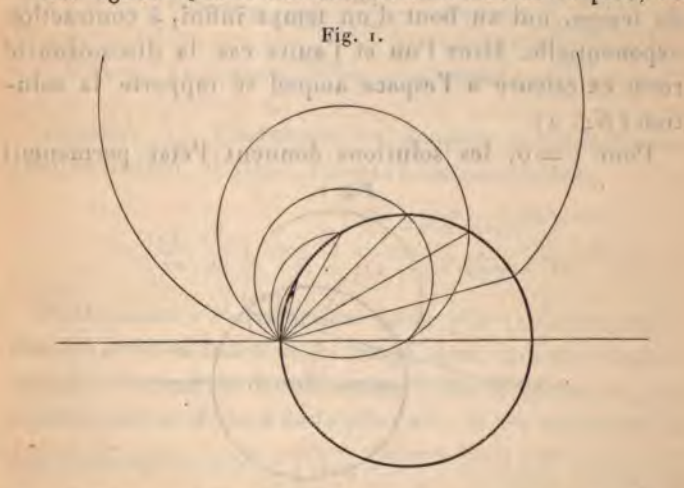
et à l'extérieur

$$(A) \qquad V_2 = \frac{E}{\pi} \text{arc tang} \frac{\varepsilon^{-\beta} \sin\alpha}{\varepsilon^{-\beta} \cos\alpha + 1}.$$

Nous satisfaisons à toutes les conditions.

Les lignes V_0 sont des droites émanant de la pile; les

Fig. 1.



lignes V_2 sont leurs inverses par rapport au centre, c'est-à-dire des circonférences passant par la pile et par le centre (*fig.* 1).

5. Dans l'état variable, les solutions que l'on en déduit

sont

$$V_0 = \frac{E}{\pi} \text{arc tang} \frac{\varepsilon^{\beta-\tau} \sin\alpha}{\varepsilon^{\beta-\tau}\cos\alpha + 1},$$

$$V_2 = \frac{E}{\pi} \text{arc tang} \frac{\varepsilon^{-\beta-\tau} \sin\alpha}{\varepsilon^{-\beta-\tau}\cos\alpha + 1}$$

ou

$$\text{(B)} \quad \begin{cases} V_0 = \dfrac{E}{\pi} \text{arc tang} \dfrac{\varepsilon^{\beta} \sin\alpha}{\varepsilon^{\beta}\cos\alpha + \varepsilon^{\tau}}, \\ V_2 = \dfrac{E}{\pi} \text{arc tang} \dfrac{\varepsilon^{-\beta} \sin\alpha}{\varepsilon^{-\beta}\cos\alpha + \varepsilon^{\tau}}, \end{cases}$$

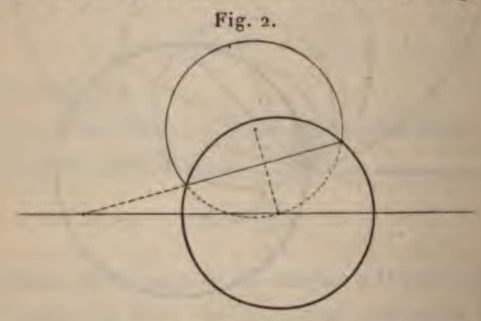
en posant

$$\tau = \frac{2\pi k e}{R} t.$$

Pour l'intérieur, cette solution est celle de l'état permanent d'un cylindre de même centre, mais de rayon $R\varepsilon^{\tau}$ égal à R, à l'origine du temps, infini pour un temps infini, dont le rayon croîtrait exponentiellement en fonction du temps. Pour l'extérieur, c'est la solution relative à l'état permanent d'un cylindre de rayon $R\varepsilon^{-\tau}$ égal à R, à l'origine du temps, nul au bout d'un temps infini, à contraction exponentielle. Dans l'un et l'autre cas, la discontinuité reste extérieure à l'espace auquel se rapporte la solution (*fig.* 2).

Pour $t = 0$, les solutions donnent l'état permanent

Fig. 2.



déjà obtenu; pour t infini, le champ est nul partout. Enfin, pour t quelconque différent de zéro, toute discontinuité a disparu; $\beta = 0$, $\alpha = \pm\pi$ donnent

$$V_0 = V_2 = 0.$$

Ces solutions correspondent donc à la suppression instantanée de la pile, avec réunion des parties en regard du cylindre, car on a

$$\frac{\partial V_1}{\partial \alpha} = \frac{E}{\pi}\frac{\partial}{\partial \alpha}\,\text{arc tang}\,\frac{\sin\alpha}{\cos\alpha + \varepsilon^{\tau}} = \frac{E}{\pi}\,\frac{1 + \varepsilon^{\tau}\cos\alpha}{1 + 2\varepsilon^{\tau}\cos\alpha + \varepsilon^{2\tau}},$$

et le courant à la place qu'occupait la pile $\alpha = \pm\pi$ a la valeur finie

$$i_0 = \frac{ke}{R}\,\frac{E}{\pi}\,\frac{1}{1 - \varepsilon^{\tau}}.$$

On aura, au contraire, la solution relative à l'introduction subite de la pile dans le cylindre primitivement à l'état neutre, comme tout l'espace, en soustrayant la solution relative à l'état variable de celle relative à l'état permanent, et prenant

$$(C)\quad \begin{cases} V_0 = \dfrac{E}{\pi}\left(\text{arc tang}\,\dfrac{\varepsilon^{\beta}\sin\alpha}{\varepsilon^{\beta}\cos\alpha + 1} - \text{arc tang}\,\dfrac{\varepsilon^{\beta}\sin\alpha}{\varepsilon^{-\beta}\sin\alpha + \varepsilon^{\tau}}\right), \\[2ex] V_2 = \dfrac{E}{\pi}\left(\text{arc tang}\,\dfrac{\varepsilon^{-\beta}\sin\alpha}{\varepsilon^{-\beta}\cos\alpha + 1} - \text{arc tang}\,\dfrac{\varepsilon^{-\beta}\sin\alpha}{\varepsilon^{-\beta}\cos\alpha + \varepsilon^{\tau}}\right), \\[2ex] V_1 = \dfrac{E}{\pi}\left(\text{arc tang}\,\dfrac{\sin\alpha}{\cos\alpha + 1} - \text{arc tang}\,\dfrac{\sin\alpha}{\cos\alpha + \varepsilon^{\tau}}\right). \end{cases}$$

Densités. — Cherchons les densités superficielles à chaque instant; il vient, toutes réductions faites,

$$-\left(\frac{1}{4\pi}\,\frac{\partial V_0}{\partial n}\right)_0 = \frac{1}{R}\,\frac{E}{\pi}\,\frac{(1-\varepsilon^{\tau})^2\,\text{tang}\left(\dfrac{\alpha}{2}\right)}{2(1 + 2\varepsilon^{\tau}\cos\alpha + \varepsilon^{2\tau})}.$$

Nulle avant l'introduction de la pile $(1 - \varepsilon^{\tau} = 0)$, la densité croît en fonction du temps, avec une distribution variable, à cause du dénominateur. Dès le début, la densité, de part et d'autre de la pile $(\alpha = \pm\pi)$, est infinie en son voisinage immédiat $\left[\text{tang}\left(\pm\dfrac{\pi}{2}\right) = \pm\infty\right]$; c'est là un résultat auquel on n'est pas habitué et très différent de celui qu'ont admis jusqu'à présent tous les auteurs. Il est pourtant d'une évidente nécessité.

Charge totale. — Avant réduction définitive, l'expres-

sion de la densité est

$$-\left(\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V_0}{\partial n}\right)_0 = \frac{1}{R}\frac{E}{\pi}\left[\frac{\sin\alpha}{2(1+\cos\alpha)} - \frac{\varepsilon^\tau \sin\alpha}{2+\varepsilon^{2\tau}+2\varepsilon^\tau\cos\alpha}\right].$$

Multipliant par R $d\alpha$ et intégrant de o à α, il vient, pour la charge d'un arc α compté à partir de la ligne neutre,

$$Q_\alpha = \frac{E}{2\pi}\log\frac{(1+\cos\alpha)(1+\varepsilon^\tau)^2}{2(1+\varepsilon^{2\tau}+2\varepsilon^\tau\cos\alpha)}$$

et, pour la moitié positive du cercle jusqu'à une distance ε, très petite, de la pile,

$$Q_{(\pi-\varepsilon)} = \frac{E}{2\pi}\log\frac{\varepsilon^2}{4}\left(\frac{1+\varepsilon^\tau}{1-\varepsilon^\tau}\right)^2.$$

La charge complète, jusqu'au pôle même de la pile, est donc infinie comme log o, lorsqu'on suppose la pile d'épaisseur négligeable, et qu'on localise le saut brusque de potentiel en un point sans épaisseur.

III. — Cylindre de contour quelconque.

Faisons abstraction désormais de la signification particulière de α, β, dans la circonférence, et regardons-les seulement comme des coordonnées orthogonales et isothermes conjuguées, $\alpha+\beta i = F(x+yi)$, telles que $\beta = 0$ définisse la courbe du cylindre conducteur mince. Les formules A, B, C donnent encore la solution d'un problème d'état permanent et d'état variable du champ pour une loi d'épaisseur convenable du cylindre, et à la condition que le tour entier du cylindre soit effectué quand α passe de $-\pi$ à $+\pi$, valeurs qui déterminent la position de la pile, supposée unique. Ces formules satisfont, en effet, à toutes les conditions de discontinuité, d'état initial et d'état final, ainsi qu'à l'équation $\Delta V = 0$ dans l'isolant; le long du conducteur, elles donnent

$$\left.\begin{aligned} V_0 &= V_1 = V_2 \\ \frac{\partial V_0}{\partial\beta} &= -\frac{\partial V_2}{\partial\beta} \\ \frac{\partial^2 V_0}{\partial\alpha^2} &= \frac{\partial}{\partial\tau}\frac{\partial V_0}{\partial\beta} \end{aligned}\right\}\ \beta = 0.$$

Or, les coordonnées α, β, donnent

$$\frac{\partial}{\partial n_0} = -h\frac{\partial}{\partial \beta}, \qquad \frac{\partial}{\partial n_2} = +h\frac{\partial}{\partial \beta},$$

en posant

$$h = \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial \beta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial y}\right)^2}.$$

Les deux premières équations du cylindre donnent donc l'égalité des trois potentiels V_0, V_1, V_2, et l'égalité des deux densités

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V_0}{\partial n_0} \quad \text{et} \quad -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V_2}{\partial n_2}$$

intérieure et extérieure, le long du cylindre. On a en outre, le long de l'arc s du cylindre $\beta = 0$,

$$\frac{\partial}{\partial s} = h\frac{\partial}{\partial \alpha};$$

la troisième équation équivaut donc à

$$\frac{1}{h}\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{h}\frac{\partial V_0}{\partial s}\right) = \frac{\partial}{\partial \tau}\left(-\frac{1}{h}\frac{\partial V_0}{\partial n_0}\right)$$

ou, puisque h est indépendant de τ, à

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{h}\frac{\partial V_0}{\partial s}\right) = -\frac{\partial}{\partial \tau}\frac{\partial V_0}{\partial n_0},$$

qui se réduit à l'équation (2), en tenant compte de l'égalité des densités interne et externe, si l'on a $\tau = \frac{4\pi k t}{A}$ avec $e = \frac{A}{h}\,(\beta = 0)$.

Soit donc e donné en fonction de s; on aura, d'après la signification de h,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial s} = \frac{A}{e}$$

et, le long de l'arc $\beta = 0$,

$$\alpha = A\int_0^s \frac{ds}{e} = A\varphi(s) + B,$$

et l'on choisira les constantes A, B de manière que, pour

$s = 0$, pôle positif de la pile, on ait

$$+\pi = A\varphi(0) + B,$$

et pour $s = l$, pôle négatif de la même pile, atteint après avoir parcouru le tour entier du cylindre, on ait

$$-\pi = A\varphi(l) + B,$$

ce qui détermine aussi l'unité de mesure de β.

Si donc on connaît un système de coordonnées orthogonales isothermes conjuguées, α, β, telles que $\beta = 0$ définisse la surface du cylindre, et que α, β n'aient pas de singularité pour α compris entre $-\pi$ et $+\pi$, et β négatif, les formules A, B, C font connaître le champ électrostatique permanent et variable du cylindre $\beta = 0$ dont l'épaisseur en chaque point est inversement proportionnelle à $\frac{\partial \alpha}{\partial s}$.

De nombreux exemples peuvent être formés en utilisant tous les cas de représentation conforme traités par les mathématiciens.

On peut, en outre, indiquer la méthode suivante, au moyen de laquelle on pourra toujours réduire en tableaux numériques tout cas particulier défini graphiquement ou matériellement :

Supposons qu'on ait pris la relation sous la forme

$$\begin{aligned} x + yi &= \Sigma(C_n + iD_n)\varepsilon^{n(\beta+\alpha i)} \\ &= \Sigma\varepsilon^{n\beta}(C_n \cos n\alpha - D_n \sin n\alpha) \\ &\quad + i\Sigma e^{n\beta}(C_n \sin n\alpha - D_n \cos n\alpha). \end{aligned}$$

Les coordonnées x, y d'un point de la courbe ($\beta = 0$) qui définit la forme du cylindre conducteur sont alors données par les deux équations

$$(c) \qquad \begin{cases} x = \Sigma(C_n \cos n\alpha - D_n \sin n\alpha), \\ y = \Sigma(C_n \sin n\alpha + D_n \cos n\alpha), \end{cases}$$

en fonction de l'inconnue auxiliaire α, et la relation

$$(s) \qquad \alpha = \varphi(s)\frac{\varphi(0) - \varphi(l)}{2\pi} + \frac{\overline{\varphi(l)}^2 - \overline{\varphi(0)}^2}{4\pi}$$

fixe la valeur de α en chaque point de la courbe.

Si la courbe est géométriquement connue ou formée de parties connues, et la loi d'épaisseur donnée, on connaît les valeurs de x et y en fonction de s, par conséquent en fonction de α (équation s). On se trouve donc ramené à ce problème : Connaissant les expressions de x et de y en fonction de α, les développer en série de Fourier ; ce qui déterminera complètement les équations (c). Le développement de x suffit à déterminer les constantes C_n, D_n; ce sont les mêmes constantes que donnerait le développement de y, parce que la relation entre α et s a été établie en tenant compte de cette condition, sous la forme que α, β soient des fonctions isothermes orthogonales de x et de y.

Ayant C_n et D_n, il suffit de les remplacer dans les développements par $C_n \varepsilon^{n\beta}$ et $D_n \varepsilon^{n\beta}$ pour avoir la relation générale entre α, β et x, y valable dans tout l'intérieur de la courbe. Ces relations associées aux équations A, B, C achèvent la solution du problème proposé.

IV. — Comparaison des propriétés du champ électrostatique et du champ magnétique.

Le cylindre que nous avons imaginé est parcouru par des courants circulaires uniformes dans l'état permanent ; au point de vue magnétique, c'est le solénoïde parfait, et, comme il est indéfini, ce cylindre produit un champ magnétique uniforme dans son intérieur et nul à l'extérieur, comme l'on sait. Mais son action extérieure n'est pas nulle pour cela, car il produit le champ électrostatique que représente la figure 1. Si l'on suppose, comme dans l'étude élémentaire des phénomènes d'induction, que la période variable électrostatique ait une durée négligeable en comparaison de la période variable électromagnétique, ce champ électrostatique extérieur croît sans se déformer sensiblement pendant cette dernière période; et si le champ

magnétique extérieur dû aux courants de conduction reste très petit, il n'en est pas de même du champ magnétique de Maxwell dû à l'accroissement du champ électrostatique.

Variabilité du champ électrostatique avec le bobinage. — Mais il importe d'insister sur un caractère distinctif entre le champ magnétique et le champ électrostatique. Le champ magnétique ne dépend que de la distribution des densités de courant, qu'on peut conserver la même, dans une bobine quelconque, avec des enroulements de spires se succédant dans un ordre arbitraire. Le champ électrostatique au contraire est sous la dépendance immédiate de toute variation dans l'ordre des spires.

Prenons notre cylindre comme exemple : pour le faire ressembler à une bobine, il faut lui ajouter un champ électrostatique longitudinal uniforme ou, mieux, un champ uniforme avec superposition d'un petit champ périodique ayant pour période une épaisseur de fil et donnant une discontinuité du potentiel à chaque spire; nous obtiendrions ainsi à peu près le champ d'une bobine à hélice, sans fil de retour. Mais si, pour avoir le champ magnétique de la bobine sans composante hélicoïde, nous lui ajoutons un fil de retour, il faudra ajouter le champ électrostatique, considérable et croissant d'un bout à l'autre de ce fil de retour, dont le potentiel électrostatique croît linéairement et dont la valeur ne peut être finie que si la bobine est limitée en longueur au lieu d'être infinie.

Conclusion. — En résumé, les densités électrostatiques le long d'un fil parcouru par un courant n'ont pas du tout la répartition linéaire qu'on a l'habitude de leur attribuer; elles peuvent devenir extrêmement grandes partout où les potentiels sont notablement différents en des points très voisins. Les modifications les plus minimes de l'embobinage peuvent changer considérablement le champ électrostatique.

ANALYSE CHIMIQUE D'UN NOUVEAU POIVRE, LE PIPER FAMECHONI HECKEL OU POIVRE DE KISSI (HAUTE-GUINÉE);

PAR LE Dr A. BARILLÉ,
Pharmacien principal de l'Armée.

Le professeur Dr Heckel vient de donner la désignation de *Piper Famechoni* Heckel à un nouveau poivre que M. Famechon, chef de service des douanes de la Guinée française à Konakry, a importé récemment de Kissi, ancienne province de l'empire de Samory, soumise depuis peu et formant aujourd'hui un cercle de la Haute-Guinée s'étendant entre Kissidougou et Bokhassou sur la frontière libérienne.

En attendant que M. Heckel soit à même de pouvoir publier une description botanique et histologique complète de cette espèce nouvelle qu'il a classée, comme genre distinct, dans la famille des Pipéracées, il a bien voulu nous demander d'en étudier les fruits au point de vue chimique. Il y avait intérêt à publier de suite les résultats de notre analyse.

Les fruits de cette Pipéracée sont des grappes longues de 3^{cm} à 5^{cm}, portant un nombre très variable de baies ovoïdes caractérisées, comme dans le genre *Cubeba*, par la présence d'un pédicelle à leur base. Ces grains, d'un noir brunâtre, généralement petits, sont de grosseur assez inégale et au-dessous du poids habituel, comme l'indiquent les chiffres suivants, se rapportant aux deux échantillons analysés :

	Poivre de Kissi.		
	Premier échantillon.	Deuxième échantillon.	Poivre noir ordinaire.
Poids moyen de 100 grains....	$3^g,45$	$3^g,25$	$4^g,40$
Poids maximum de 100 grains.	$4^g,80$	6^g	$7^g,30$
Poids minimum de 100 grains.	$1^g,80$	$1^g,55$	$2^g,60$
Variation du diamètre du grain (en millimètres) de	$2^{mm},3$ à $4^{mm},5$		$3^{mm},1$ à $5^{mm},7$

En égrenant un certain nombre de grappes, nous avons trouvé que, pour 400^g de baies, les pédicelles atteignaient 45^g.

La pulvérisation des grains donne une poudre d'un brun rougeâtre, très parfumée, ayant une saveur spéciale, aromatique, d'une certaine âcreté et suffisamment piquante.

Ce poivre, employé depuis peu pour les usages culinaires par nos troupes soudanaises qui le substituent au poivre ordinaire, croît à l'état sauvage et est assez abondant pour être lancé dans la consommation.

I. — Analyse qualitative.

Le poivre pulvérisé a été épuisé d'abord par de l'éther, à chaud, puis par de l'alcool bouillant.

Dans la solution alcoolique, examinée après refroidissement, nous constatons la présence de matières grasses et résineuses, d'un sucre réducteur et de saccharose cristallisé.

La teinture éthérée est mise, après filtration, dans un grand ballon avec une solution saturée à froid de bicarbonate de potasse destinée à neutraliser les produits acides, et l'on y fait passer un courant de vapeur d'eau : l'huile essentielle se trouve entraînée dans le récipient du réfrigérant Liebig dont est muni le ballon ; on la sépare de l'eau de condensation par dissolution dans l'éther. Le liquide éthéré est décanté, puis distillé, pour isoler l'huile essentielle.

Soumise à la distillation fractionnée, l'essence ainsi obtenue passe en grande partie entre 255° et 260° à la pression ordinaire. 1500^g de poivre de Kissi nous ont fourni 67^g d'huile volatile, soit $4^g,47$ pour 100, proportion assez forte, le poivre noir ordinaire n'en renfermant que de 1 à 2 pour 100.

Cette huile essentielle (1) est d'un blanc jaunâtre;

(1) M. le professeur Béhal poursuit l'étude de cette nouvelle huile essentielle, qui paraît susceptible d'application dans l'industrie des parfums.

son odeur est fortement aromatique : c'est elle qui donne en partie au poivre de Kissi son parfum particulier.

Dans le ballon qui contenait primitivement la solution éthérée, il est resté une liqueur aqueuse, troublée par un produit insoluble, épais et coloré, que l'on sépare par filtration et que l'on traite par de l'éther qui le dissout.

Cette nouvelle solution éthérée, évaporée à siccité, donne un résidu qui est épuisé plusieurs fois à chaud par de l'éther de pétrole dans un appareil à reflux. La teinture ainsi obtenue est limpide à chaud, mais par refroidissement elle abandonne un précipité que l'on sépare par filtration et que l'on ajoute au résidu demeuré insoluble dans l'éther de pétrole.

Ce résidu total, de couleur rouge vif et de saveur très âcre, est dissous dans l'alcool, et la solution alcoolique obtenue a été employée à la recherche de la pipérine en suivant les différents procédés classiques indiqués pour l'extraction de cet alcaloïde. Ces recherches n'ont pas abouti, vu l'impossibilité d'éliminer l'huile fixe et les résines qui accompagnent toujours la pipérine dans ses différents dissolvants.

Nous n'avons pas obtenu un meilleur résultat par la méthode qu'indique M. le professeur Herlant, de Bruxelles, dans son analyse du poivre de Clusius, où il a utilisé les propriétés dissolvantes du salicylate de soude pour séparer la pipérine des matières résineuses. Nous avons eu alors la pensée de chercher à caractériser dans le poivre de Kissi, non plus la pipérine, mais les produits provenant de son dédoublement sous l'action de la potasse alcoolique, c'est-à-dire l'acide pipérique et la pipéridine, base volatile et par suite facile à isoler. Or, les résultats obtenus par la méthode que nous avons employée pour effectuer cette décomposition, et que nous décrivons plus loin, nous per-

mettent de déclarer que l'existence de la *pipérine* dans le poivre de Kissi n'est pas douteuse. Il importait de le bien établir.

De plus, elle doit s'y trouver à l'état de combinaison moléculaire avec des acides gras ou des résines, d'où son extraction directe très difficile, sinon impossible.

II. — Analyse quantitative.

1° *Recherche et dosage de la pipérine à l'état de pipéridine et d'acide pipérique.* — La *pipérine* a été décomposée en *pipéridine* et *acide pipérique* de la façon suivante, et dosée sous ces deux états.

a. Pipéridine. — 450g de poivre en poudre ont été traités à chaud par de l'alcool à 95°, à l'aide d'un appareil à reflux. L'opération a dû être répétée huit fois pour arriver à l'épuisement complet.

L'extrait obtenu par distillation de la liqueur alcoolique a été traité dans un ballon pendant 26 heures, par 350g de potasse en solution alcoolique. On distille en reprenant le résidu par l'alcool jusqu'à cessation d'alcalinité : nous obtenons ainsi 1125$^{cm^3}$ de liquide qui contient la pipéridine en dissolution. Un titrage effectué en se servant de la phtaléine du phénol nous montre que pour saturer 10$^{cm^3}$ d'acide sulfurique décinormal, il faut 19$^{cm^3}$ de ce liquide ; ce qui représente 6g,44 de SO^4H^2 et correspond à 11g,178 de pipéridine, soit 3g,748 de pipérine pour 100g de poivre.

Pour caractériser la *pipéridine*, la solution alcoolique est saturée exactement par de l'acide chlorhydrique, puis distillée au bain-marie pour chasser l'alcool. Le résidu (chlorhydrate de pipéridine), dissous dans l'eau, est additionné de potasse en excès : la liqueur se trouble et l'on voit surnager la pipéridine, caractérisée déjà par son odeur désagréable et que l'on isole par l'éther. Le résidu de

l'évaporation à froid de cet éther, saturé par l'acide chlorhydrique, donne des aiguilles cristallines formant avec le chlorure de platine, puis avec le chlorure d'or, des chloroplatinates et chloro-aurates de pipéridine caractéristiques.

b. *Acide pipérique.* — Dans le résidu de la distillation qui vient de permettre d'isoler la pipéridine, il s'est formé un dépôt jaunâtre de *pipérate de potassium* insoluble, mélangé à un grand excès de potasse. Ce pipérate de potassium est séparé par filtration à l'aide du vide; il est lavé et séché. Son poids est de 14g,774 pour 450g de poivre. Nous voyons, par le calcul, que ce chiffre représente 3g,654 de pipérine pour 100g de poivre.

Dans le pipérate de potassium provenant de ce dosage, l'acide pipérique est caractérisé en le mettant en liberté par un acide. Le produit obtenu est lavé, séché et purifié : il fond à 216°-217°, qui est bien le point de fusion de l'acide pipérique pur. En outre, oxydé par le permanganate de potassium, il donne lieu à la formation de l'*héliotropine* ou *pipéronal*. Signalons, en passant, la concordance des résultats de ces deux dosages par deux méthodes, connexes, il est vrai, d'une même décomposition chimique, mais tout à fait différentes, et qui nous ont permis de tourner une difficulté.

La quantité de pipérine contenue dans le poivre de Kissi serait donc en moyenne de 3g,701 pour 100, inférieure par conséquent à celle du poivre noir, qui en renferme de 5 à 8 pour 100.

2° *Dosage de l'eau.* — La détermination de l'eau (14g,604 pour 100) a été faite en chauffant à l'étuve, pendant 8 heures, 10g de poivre pulvérisé.

3° *Cendres.* — Le dosage des cendres (4g,550 pour 100) a été effectué sur 10g de poivre incinérés au moufle. Ce résultat comprend :

a. Cendres solubles dans l'eau bouillante : 3g,610

pour 100 (elles contiennent des traces de soude, de la potasse et du manganèse; aussi la solution est-elle fortement colorée en vert);

b. Cendres insolubles dans l'eau bouillante: $0^g,940$ pour 100 (elles renferment de la chaux et de la silice).

4° *Extrait alcoolique.* — 10^g de poivre pulvérisé ont été placés dans un appareil de Soxhlet et soumis à un épuisement continu à chaud avec de l'alcool à 95°. L'extrait ainsi obtenu, $19^g,25$ pour 100, est rouge vif; sa saveur est âcre et piquante.

5° *Amidon.* — L'amidon a été dosé par saccharification de 10^g de poivre pulvérisé. Au préalable, la prise d'essai a été épuisée successivement par l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, l'alcool à 95°, l'eau distillée et l'eau légèrement alcaline. Après lavage, le résidu est traité par 200^g d'eau acidulée avec 2^g d'acide chlorhydrique; il est hydrolysé dans un appareil à reflux. Le glucose provenant de la transformation de l'amidon est dosé au moyen de la liqueur cupro-potassique: nous trouvons ainsi $38^g,004$ d'amidon pour 100^g de poivre.

6° *Cellulose.* — Le résidu du dosage précédent donne la cellulose par la méthode des filtres tarés, soit $10^g,009$ pour 100.

7° et 8° *Glucose et saccharose.* — 20^g de poivre sont épuisés à froid par de l'eau distillée en quantité telle qu'après filtration, lavage et défécation, le volume soit de 250^{cm^3}. Le dosage par la liqueur cupro-potassique nous donne $5^g,208$ de glucose pour 100.

100^{cm^3} de ce même liquide sont intervertis à l'ébullition. Après refroidissement et rétablissement du volume primitif, la solution est dosée par les méthodes habituelles. Le résultat obtenu, d'après les calculs indiqués dans le récent Ouvrage de MM. Villiers et Collin (Chapitre *Dosage des matières sucrées*), est de $1^g,663$ de saccharose pour 100^g de poivre.

N. B. — En procédant à la saccharification complète de 20g de poivre, nous trouvons 51g,57 de glucose. En déduisant de ce résultat et la quantité de glucose indiquée ci-dessus, soit 5g,208, et le saccharose représenté en glucose, soit 1g,75, la différence, transformée en *amidon*, nous donne 40g,15, chiffre qui se rapproche de celui déjà mentionné.

9° *Dosage de l'azote total.* — Ce dosage, effectué par la méthode de Kjeldhal (oxyde de cuivre comme oxydant), nous donne 1,82 d'azote pour 100. En retranchant de ce chiffre la quantité d'azote existant dans la pipérine, soit 0,1818, il reste 1,6382 d'azote, représentant 10g,239 de matières albuminoïdes pour 100g de poivre.

10° *Extrait aqueux.* — 250g de poivre pulvérisé ont été épuisés par déplacement avec de l'eau distillée : nous obtenons ainsi 16g,0764 d'extrait aqueux pour 100 de poivre. Cet extrait est très coloré, très fluide ; sa saveur est agréable, sans âcreté ; son odeur rappelle celle de l'extrait de noyer. Son poids représente les matières gommeuses, sucrées, pectiques, colorantes et azotées solubles ; il contient aussi les sels minéraux et renferme du tannin ; il doit sa couleur foncée à la matière colorante.

11° *Dosage du tannin.* — Il a été effectué sur l'extrait aqueux selon la méthode donnée par M. A. Girard pour le dosage des principes astringents du vin. Nous trouvons ainsi 0g,26 de tannin pour 100g de poivre.

En déduisant du poids de l'extrait aqueux le poids des matières sucrées et astringentes, et celui des cendres solubles, la différence 5g,275 représente sensiblement les matières gommeuses, pectiques, colorantes et azotées solubles. De même, en retranchant de l'extrait alcoolique les éléments dosés antérieurement et qui le constituent (pipérine, huile volatile, glucose, saccharose et tannin), la différence 3g,948 représente sensiblement aussi l'huile fixe et les résines diverses qui donnent au poivre son âcreté.

Les résultats de ces divers dosages (où les matières azotées solubles sont forcément représentées deux fois), résumés dans le Tableau suivant, donnent une idée suffisante de la composition centésimale du poivre de Kissi :

	g		
Eau	14,604		
Cendres	4,550	solubles dans l'eau	$3^g,61$
		insolubles	$0^g,94$
Huile volatile	4,470		
Pipérine	3,701		
Amidon	38,004		
Cellulose	10,009		
Glucose	5,208		
Saccharose	1,663		
Matières albuminoïdes	10,239		
Tannin	0,260		
Matières gommeuses, pectiques, colorantes et azotées solubles	5,275		
Résines diverses, huile fixe	3,948		

Extrait alcoolique	19,250
Extrait aqueux	16,076
Azote total	1,820

Conclusions. — Il résulte de nos recherches chimiques que le *Piper Famechoni* Heckel doit être considéré comme un poivre à pipérine. S'il paraît, *a priori,* voisin du poivre de Clusius, il s'en distingue nettement, tant par sa composition chimique que par ses caractères botaniques (Heckel). Ce poivre est utilisable à la fois comme épice et comme condiment : il constitue donc une contribution nouvelle à adjoindre aux plantes utiles de nos colonies. *Ne se rattachant à aucune espèce connue,* le poivre de Kissi présente un intérêt d'autant plus grand que la flore tropicale africaine est très pauvre en Pipéracées.

SUR LES AZOTITES DOUBLES DE L'IRIDIUM;

PAR M. E. LEIDIÉ.

Les azotites doubles de l'iridium ont été étudiés autrefois par Gibbs et par Lang, qui les préparaient en faisant réagir un azotite sur un chloro-iridite ou sur un chloro-iridate. Les corps qui résultent de cette réaction ont été considérés par Lang (1) comme des combinaisons d'un chloro-iridite avec un azotite double formant une série régulière de composés et représentées par la formule générale

$$(Ir^2Cl^6.6MCl).3[Ir^2 6(AzO^2).6AzO^2M],$$

dans laquelle M représente un métal monovalent.

Gibbs (2) les représenta tout d'abord par des formules analogues; mais les propriétés attribuées par les deux auteurs aux corps obtenus dans des conditions analogues sont quelquefois différentes.

Plus tard, Gibbs (3) décrivit de nouveaux corps formant aussi une série régulière de composés, et représentés par une formule plus simple :

$$Ir^2(AzO^2)^6.6AzO^2M + aq.$$

Mais l'existence de ces sels n'a été portée à la connaissance du monde scientifique que par une simple énumération de formules et de propriétés sommaires, sans indication de préparations ni d'analyses.

Au cours des travaux qui m'ont conduit à instituer une méthode générale de séparation des métaux du platine basée sur les propriétés des azotites doubles de ces mé-

(1) LANG, *K. Sv. Vet. Akad. Handl.*, N. F. 5, n° 77 (d'après le *Traité* de Gmelin et Kraut).

(2) GIBBS (WOLCOTT), *Sillim. americ. Journ.*, 2e série, t. XXXI, p. 63, 130; t. XXXIV, p. 341; t. XXXVII, p. 57.

(3) GIBBS (WOLCOTT), *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 280.

taux (¹), j'ai été amené à reprendre l'étude des azotites doubles de l'iridium. Mes expériences m'ont donné des résultats tellement différents de ceux qui ont cours dans les ouvrages classiques, que j'ai cru devoir publier ce travail de revision.

I. — Azotite d'iridium et de potassium $Ir^2K^6(AzO^2)^{12}$.

Lorsqu'on fait réagir sur des dissolutions moyennement concentrées de chloro-iridite ou de chloro-iridate de potassium un léger excès d'azotite de potassium, on n'observe pas tout d'abord de réaction apparente; mais, si l'on chauffe vers 70°-80°, il se fait un dégagement gazeux, il se dépose une poudre plus ou moins teintée en jaune ou en rose (suivant que l'on a employé un chloro-iridite ou un chloro-iridate), et la liqueur reste colorée en jaune plus ou moins foncé.

Gibbs a retiré de cette liqueur un sel jaune verdâtre qu'il considérait comme un azotite double d'iridium et de potassium hydraté, soluble dans l'eau, et qu'il représentait par la formule

$$Ir^2K^6(AzO^2)^{12}.2H^2O.$$

Lang considérait la poudre colorée qui se précipitait dans cette réaction, comme une combinaison de l'azotite double avec le chloro-iridite de potassium, et lui attribuait la formule

$$(Ir^2Cl^6.6KCl).3[Ir^2K^6(AzO^2)^{12}].$$

Étudions séparément ce qui se trouve dans le précipité et ce qui se trouve dans la liqueur.

En faisant bouillir avec de l'eau ces précipités colorés, on les décompose partiellement : de l'iridium passe en dissolution, et il se dépose une poudre blanche dont la com-

(¹) Leidié, *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 888. *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XXV, p. 9

position peut être représentée par de l'azotite double uni à du chlorure de potassium en proportions variables. Reprend-on plusieurs fois de suite ce précipité par l'eau bouillante, à chaque fois il se dissout, puis se dépose par refroidissement, entraînant toujours du chlorure de potassium, mais en proportion de plus en plus faible. Alors que le précipité primitif peut contenir jusqu'à 20 pour 100 de son poids de chlorure de potassium, le précipité le plus pur que j'aie pu obtenir par ce procédé en renfermait 5 pour 100. Mais, comme à chaque fois on perd de l'iridium qui reste en dissolution, et comme, par l'évaporation des liqueurs, le chlorure de potassium se précipite à nouveau avec l'azotite double, on voit que la préparation de l'azotite pur, en partant d'un chlorure d'iridium, est impossible.

D'autre part, on réunit les eaux mères de la préparation et les premières eaux de lavage du précipité à l'eau bouillante; on évapore le tout à siccité à basse température; on reprend le résidu par une solution de chlorure de potassium à 20 pour 100 bouillante. Celle-ci ne dissout pas l'azotite double d'iridium et de potassium, mais dissout d'autres sels qui se déposent par refroidissement. Ce dépôt est repris une deuxième fois de la même façon. On obtient, dans ces conditions, des corps bien cristallisés, colorés en jaune plus ou moins foncé, solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante avec dépôt d'azotite double insoluble. Ces corps sont des *chloroazotites*, intermédiaires entre le chloro-iridite

$$Ir^2K^6Cl^{12},$$

dont on est parti, et l'azotite double final

$$Ir^2K^6(AzO^2)^{12}.$$

Ils représentent souvent des mélanges; mais, au cours de mes recherches, il m'a été donné d'en obtenir un parfai-

tement défini, répondant à la formule

$$Ir^2Cl^2(AzO^2)^4.6KCl,$$

et dont voici l'analyse :

	Calculé.		Trouvé.	
2 Ir	385,00	34,31	34,28	34,18
2 Cl volatil	70,74	6,30	6,27	6,20
4 Az	56,00	4,99	4,89	5,01
6 K	234,18	20,87	21,01	20,73
6 Cl fixé	212,22	18,91	19,04	18,62
8 O (par diff.)	128,00	11,42	»	»
2 H^2O	36,00	3,20	3,30	3,27
$Ir^2Cl^2(AzO^2)^4.6KCl.2H^2O$	1122,14	100,00	»	»

Il est donc présumable : 1° que l'azotite soluble de Gibbs était un chloroazotite; 2° que le composé de Lang était une sorte de laque formée par l'union de l'azotite double avec le chlorure de potassium et teintée par un chloroazotite, car il ne donne à l'analyse que des traces de chlore volatilisable sous forme de HCl quand on le chauffe dans l'hydrogène.

Pour analyser ces combinaisons, on les chauffe au rouge dans l'hydrogène; les produits volatils sont recueillis dans la potasse; on y dose sous forme de chlorure d'argent le chlore qui était combiné à l'iridium et qui s'est dégagé sous forme d'acide chlorhydrique.

Le résidu renferme : 1° de l'iridium; 2° de l'azotate et de l'azotite de potassium, accompagnés du chlorure de potassium en excès.

On reprend ce résidu par de l'eau acidulée par l'acide azotique; dans la solution, on dose, sous forme de chlorure d'argent, le chlore fixé sur le potassium; on a ainsi le poids du chlorure de potassium; le résidu insoluble est de l'iridium que l'on pèse après l'avoir séché et réduit de nouveau dans l'hydrogène au rouge. Pour avoir le potassium total, on reprend le produit de la réduction effectuée dans l'hydrogène par l'acide chlorhydrique étendu; on filtre; on évapore la solution à siccité, ce qui donne du chlorure

de potassium; par différence, on a le poids du potassium en combinaison dans l'azotite.

Préparation de l'azotite d'iridium et de potassium. — On fait réagir l'azotite de potassium sur le sulfate de sesquioxyde d'iridium. On dissout du sesquioxyde d'iridium hydraté dans de l'acide sulfurique étendu, de façon que la dissolution renferme environ 5 pour 100 d'iridium; on chauffe la solution vers 70°-80°, et l'on y ajoute peu à peu de l'azotite de potassium jusqu'à neutralité au tournesol; on porte à l'ébullition quelques instants et on laisse refroidir; on sépare un dépôt d'azotite double. Les eaux mères sont évaporées à siccité avec un léger excès d'azotite de potassium, le résidu est repris par l'eau froide qui laisse de nouveau de l'azotite double insoluble. Les dépôts d'azotite double sont réunis et épuisés par l'eau bouillante; les liqueurs filtrées bouillantes sont réunies et abandonnées à la température ordinaire jusqu'à ce qu'elles se soient complètement éclaircies : le précipité est jeté sur un filtre, lavé avec un peu d'eau et séché à 100°. Le rendement est moins considérable que quand on part d'un chlorure d'iridium et du chlorure de potassium. Cela se comprend, car la combinaison d'azotite double et de chlorure de potassium est complètement insoluble dans l'eau froide. On verra plus loin, à propos de l'azotite double de sodium, comment on doit procéder pour précipiter complètement l'iridium de ses dissolutions quand il est à l'état de chlorure.

Propriétés. — L'azotite d'iridium et de potassium

$$Ir^2K^6(AzO^2)^{12}$$

est une poudre blanche, anhydre, presque insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, complètement insoluble dans les dissolutions concentrées de chlorure de potassium (à 20 pour 100); il forme avec ce sel, quand il prend naissance dans des liqueurs qui en renferment, une sorte de laque insoluble dans l'eau

froide; ces laques n'ont jamais une composition assez constante pour que l'on puisse les considérer comme des composés définis.

Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds le décomposent, en donnant respectivement un chloro-iridate et du sulfate de sesquioxyde d'iridium. Sous l'influence de la chaleur il donne : à 440° l'hexa-iridite de potassium $6\,IrO^2.K^2O$, et au rouge naissant le dodéca-iridite de potassium $12\,IrO^2.K^2O$ (Joly et Leidié) (¹). Il est l'analogue des sels de rhodium et de cobalt correspondants.

Analyse. — Pour l'analyser on le transforme en chloro-iridate de potassium. On le chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré et chaud; on évapore à sec; on chauffe de nouveau le résidu avec l'acide chlorhydrique, et l'on évapore de nouveau à sec pour le transformer intégralement en chloro-iridate de potassium. Celui-ci est réduit dans l'hydrogène et traité par l'eau. Le potassium est dosé sous forme de chlorure de potassium, l'iridium sous forme de métal que l'on pèse après l'avoir réduit de nouveau dans l'hydrogène. Quant à l'azote, on le dose en volume, en chauffant le sel préalablement mélangé avec de l'acide tungstique, en présence de cuivre réduit.

	Calculé.		Trouvé.		
2 Ir..........	385,00	32,88	32,848	32,868	
6 K..........	234,00	19,98	19,917	19,879	19,591
12 Az.........	168,00	14,34	14,87	14,61	
24 O..........	384,00	32,80			
$Ir^2K^6(AzO^2)^{12}$.	1171,00	100,00			

II. — Azotite d'iridium et d'ammonium
$Ir^2(AzH^4)^6(AzO^2)^{12}$.

Ce sel n'avait pas encore été obtenu; on le prépare par double décomposition entre l'azotite double d'iridium et de sodium et le sulfate d'ammonium.

(¹) Joly et Leidié, *Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine. Composés de l'iridium* (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 1341).

Préparation. — On dissout du sesquioxyde d'iridium hydraté dans de l'acide sulfurique dilué, de façon à avoir une dissolution renfermant 5 pour 100 d'iridium environ; on porte cette solution à 70°-80°, on l'additionne peu à peu d'azotite de sodium jusqu'à neutralité au tournesol, puis on la porte à l'ébullition en présence d'un très léger excès d'azotite de sodium. On la laisse alors refroidir, et on la sature de sulfate d'ammonium. Après un repos de 24 heures environ, si la liqueur est complètement éclaircie, on lave le précipité à l'eau froide par décantation jusqu'à ce qu'il ne renferme plus de sulfate d'ammonium; on le jette sur un filtre et on le sèche à 100°.

Le rendement est moins considérable que quand on emploie les chlorures d'iridium et le chlorure d'ammonium. On verra plus loin, à propos de l'azotite double de sodium, comment on doit procéder pour précipiter complètement l'iridium de ses dissolutions sous forme d'azotite double d'iridium et d'ammonium, quand il est à l'état de chlorure.

Propriétés. — L'azotite d'iridium et d'ammonium $Ir^2(AzH^4)^6(AzO^2)^{12}$ est une poudre blanche, anhydre, légèrement soluble dans l'eau froide, complètement insoluble dans les dissolutions concentrées de chlorure d'ammonium (à 20 pour 100); il forme avec ce sel, quand il prend naissance dans des liqueurs qui en renferment, une sorte de laque insoluble dans l'eau froide. Une ébullition prolongée avec une grande quantité d'eau le décompose partiellement; il se dégage de l'azote.

Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds le décomposent avec formations respectives d'un chloro-iridate et de sulfate de sesquioxyde d'iridium. Il détone légèrement sous l'influence de la chaleur. Il est l'analogue du sel de rhodium correspondant.

Analyse. — On le transforme en chloro-iridate d'ammonium en opérant comme on l'a fait pour l'azotite d'iridium et de potassium; le chloro-iridate est réduit dans

l'hydrogène au rouge sombre, ce qui donne le poids de l'iridium. L'azote est dosé en volume, comme on l'a fait pour le sel de potassium correspondant.

	Calculé.		Trouvé.			
2 Ir	385,00	36,84	36,81	36,80	»	»
18 Az	252,00	24,12	»	»	24,47	24,3[illegible]
24 H	24,00	2,29	»	»	»	»
24 O	384,00	36,75	»	»	»	»
$Ir^2(AzH^3)^6(AzO^2)^{12}$	1045,00	100,00				

III. — Azotite d'iridium et de sodium $Ir^2Na^6(AzO^2)^{12}$, aq.

Ce sel prend naissance quand on fait réagir l'azotite de sodium sur une dissolution, soit de sulfate de sesquioxyde d'iridium, soit de chloro-iridate de sodium, chauffée vers 70°-80°.

C'est par le second procédé que Gibbs le préparait; il le précipitait par l'alcool, reprenait le précipité par l'eau et faisait cristalliser. Par le premier procédé, on le sépare au moyen de cristallisations fractionnées. On l'analyse comme l'azotite d'iridium et de potassium correspondant.

Ce sel se présente bien, comme Gibbs l'a annoncé, sous forme de cristaux d'un jaune ambré, solubles dans l'eau, et qui sont hydratés. Gibbs lui attribuait deux molécules d'eau de cristallisation.

Cependant, je dois dire qu'il est très difficile à séparer soit du chlorure de sodium, soit du sulfate de sodium en excès, qui résultent de son mode de préparation. Cela rend son analyse, ainsi que la détermination de l'eau de cristallisation, difficiles à exécuter avec précision. Toutefois, l'existence d'un azotite $Ir^2Na^6(AzO^2)^{12}$ correspondant aux azotites de sodium et d'ammonium, et qui serait hydraté, n'est pas douteuse, car le sel préparé en partant du sulfate d'iridium, étant dissous dans l'eau et *traité* par du sulfate de potassium ou du sulfate d'ammo-

nium, donne les azotites correspondants $Ir^2K^6(AzO^2)^{12}$, ou $Ir^2(AzH^4)^6(AzO^2)^{12}$.

Gibbs ainsi que Lang ont décrit des combinaisons de cet azotite avec le sesquichlorure d'iridium, qui seraient des poudres blanches, insolubles dans l'eau. Or, lorsqu'on traite le chloro-iridite ou le chloro-iridate de sodium par l'azotite de sodium, on n'obtient jamais de ces poudres blanches si les sels de sodium employés sont bien exempts de sels de potassium; on obtient toujours une dissolution parfaitement limpide.

III. — Applications a l'analyse.

J'ai utilisé, pour séparer et précipiter complètement l'iridium de ses solutions, l'insolubilité des azotites doubles d'iridium et de potassium, d'iridium et d'ammonium (1). Pour éviter la formation des chloroazotites solubles, et précipiter l'iridium sous forme d'azotites doubles de potassium ou d'ammonium unis aux chlorures de potassium ou d'ammonium, combinaisons dont j'ai signalé l'insolubilité, il faudra opérer de la manière suivante :

L'iridium devra être à l'état de chloro-iridite ou de chloro-iridate de sodium (le second se transforme tout d'abord dans le premier sous l'influence de l'azotite alcalin); la solution ne devra pas renfermer plus de 5 pour 100 d'iridium; on la portera à l'ébullition après l'avoir légèrement acidulée, puis, en la maintenant vers 70°-80°, on y ajoutera peu à peu de l'azotite de sodium jusqu'à neutralité au tournesol. Alors on chauffera jusqu'à ce que tout dégagement de petites bulles gazeuses ait cessé. On évaporera à sec en présence d'un excès d'azotite de sodium; on reprendra la masse par l'eau, et, après avoir

(1) Leidié, *Sur une méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, p. 888; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 9). — Leidié et Quennessen, *Sur le dosage du platine et de l'iridium dans la mine de platine* (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 840).

filtré, on saturera la solution froide avec du chlorure de potassium ou du chlorure d'ammonium. Au bout de 12 heures, on pourra jeter sur le filtre le précipité, qui est une combinaison de l'azotite double alcalin avec le chlorure alcalin, combinaison qui est insoluble dans les dissolutions renfermant au moins 20 pour 100 de chlorure alcalin. Dans ces conditions seulement, tout l'iridium sera précipité. Ces combinaisons sont transformées en chloro-iridates par l'acide chlorhydrique concentré et chaud ; l'iridium y est dosé par les méthodes qui sont connues.

ESSAI SUR LE POUVOIR REFROIDISSANT DE L'AIR ET SUR LES LOIS DU RAYONNEMENT;

PAR M. PAUL COMPAN.

I. — HISTORIQUE.

Soit un corps placé dans une enceinte gazeuse à température plus basse que la sienne : il se refroidit et dégage une certaine quantité de chaleur dq pendant le temps dx; ce dégagement produit un abaissement de la température du corps égal à dt; en supposant dq proportionnel à t, excès de la température du corps sur celle de l'enceinte, on arrive à la formule de Newton (¹)

$$t = t_0 e^{-kx},$$

donnant la valeur de l'excès de température t au temps x compté à partir du moment où l'excès de température était t_0.

Cette loi n'est applicable que lorsque les valeurs de t sont peu supérieures à celles de t_0. Delaroche (²) l'a montré le premier, mais c'est Dulong et Petit (³), en 1818, qui,

(¹) NEWTON, *Transactions philosophiques*, 1701, n° 270.

(²) DELAROCHE, *Sur le calorique rayonnant* (*Journal de Delamétherie*, t. LXXV, p. 201).

(³) DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 225 et 337.

les premiers, ont fait une étude détaillée du phénomène dans un travail demeuré classique et qui a donné lieu, à son tour, à une étude non moins importante faite par de la Provostaye et Desains.

Le travail de Dulong et Petit se trouvant exposé dans les principaux Traités de Physique, il suffira d'indiquer le principe de la méthode et les résultats auxquels sont arrivés ces physiciens.

Un thermomètre (2^{cm} et 6^{cm} de diamètre) était placé au milieu d'une enceinte sphérique de 30^{cm} de diamètre, noircie intérieurement, c'est-à-dire de pouvoir émissif maximum; il était au préalable chauffé jusqu'à 280° environ et l'enceinte maintenue à température constante (0°, 20°, 40°). Dans cette enceinte on introduisait du gaz à diverses pressions, depuis 720^{mm} jusqu'à 45^{mm}, ou l'on faisait le vide le plus parfait possible (2^{mm}). On notait les températures après des intervalles de temps égaux et on les reliait par la formule d'interpolation $T = T_0 A^{\alpha x + \beta x^2}$, x étant le temps compté à partir du moment où l'excès de température était T_0; ayant déterminé A, α, β par trois valeurs connues de T, on pouvait calculer la vitesse de refroidissement $V = -\frac{dT}{dx}$ pour des températures intermédiaires.

En étudiant successivement l'action de la pression, de la température et de la nature du gaz, Dulong et Petit arrivèrent à la formule suivante pour représenter la vitesse de refroidissement :

$$v = ma^\theta(a^t - 1) + np^c t^b,$$

dans laquelle le premier terme $ma^\theta(a^t - 1)$ représente l'action due au rayonnement dans le vide absolu, et le second, $np^c t^b$, l'action de l'air ou du gaz, c'est-à-dire l'action de la convection et de la conductibilité.

Dans cette formule, a est une constante, la même pour tous les corps, $a = 1,0077$, θ est la température centigrade de l'enceinte, t l'excès de température du thermomètre

sur celle de l'enceinte, m un terme dépendant de la surface du corps, de sa masse, de sa chaleur spécifique et de son pouvoir émissif; on peut poser $m = \frac{S}{PC}$. Le facteur H change d'une substance à une autre, mais pour une même substance il est le même à toute température.

Dans le second terme, p représente la pression exprimée en mètres de mercure; b, exposant de la température, est le même pour tous les gaz et est égal à 1,233; c, exposant de la pression, est variable avec les différents gaz, mais toujours voisin de 0,50; ainsi pour l'air $c = 0,45$, pour l'anhydride carbonique $c = 0,51$, etc.; pour l'hydrogène seulement $c = 0,315$. Enfin, n est variable avec la nature du gaz et les dimensions du corps refroidissant.

Tous ces résultats seraient indépendants des dimensions de l'enceinte refroidissante.

D'après ce mode opératoire, le thermomètre devait avoir une tige assez longue formée de deux parties, l'une sur laquelle était la graduation, l'autre, très étroite, qui reliée la première au réservoir. Le réservoir de ce thermomètre était chauffé à une température bien supérieure à celle où l'on voulait observer, puis était placé dans l'appareil et fixé par une monture en laiton qui complétait l'enceinte.

Pendant le refroidissement, la partie de la tige hors de l'enceinte est à la température ambiante, par conséquent la température lue était inférieure à celle du réservoir; à mesure que le refroidissement se fait, le mercure froid de la tige vient se mélanger au mercure chaud du réservoir et augmente son refroidissement; ainsi la masse de mercure qui se refroidit augmente constamment. Le mercure étant nécessairement contenu dans une enveloppe en verre, le corps qui se refroidit n'est pas homogène. Enfin, d'après les travaux de Regnault, lorsqu'on chauffe un thermomètre à des températures élevées, il subit des modifications moléculaires permanentes ou variables.

Cette méthode nécessite donc un très grand nombre de

corrections, dont les plus importantes sont : celle qui est due à la différence de température du mercure du réservoir et de la tige et celle de la rentrée du mercure froid.

Un calcul simple montre, en effet, que, pour une température du thermomètre de 300°, la température ambiante étant 10°, la première correction est de 12° à 13° et la seconde est d'un vingtième environ de la valeur de la vitesse [1].

Toutes ces corrections sont très fortes et l'on peut se demander quelle peut être leur influence sur les résultats trouvés.

Enfin, pour déterminer la part due au rayonnement, Dulong et Petit, de même que de la Provostaye et Desains, n'avaient pas de machines permettant de faire un vide suffisant; ils ne raréfiaient l'air qu'à 2^{mm} ou 1^{mm} au plus; les valeurs obtenues pour les vitesses devaient être diminuées de la part due au gaz restant; pour cela, ils faisaient une série d'expériences en faisant varier la pression du gaz et trouvaient la loi donnant l'action de l'air qu'ils retranchaient de l'effet total. Ces différences représentant les vitesses dans le vide vérifiaient la formule déjà indiquée $ma^{\theta}(a^{t}-1)$, à laquelle ils avaient été conduits par des considérations basées sur leurs expériences.

En 1846, de la Provostaye et Desains [2], ayant fait quelques expériences pour étudier ce que devient le refroidissement d'un corps lorsqu'il se produit un changement dans la grandeur ou dans la nature de l'enceinte, furent amenés à reprendre le travail de Dulong et Petit.

Le dispositif est sensiblement le même ; ils se servirent de deux thermomètres : l'un sphérique, de 3^{cm} de diamètre, pouvait indiquer jusqu'à 150°; l'autre cylindrique, de 2^{cm} de diamètre sur 7^{cm} de hauteur, contenant 300^{gr} de mercure, pouvait aller jusqu'à 180°.

---

(1) Cité par M. Meslin dans ses conférences *sur l'Émission des radiations*.

(2) F. DE LA PROVOSTAYE et P. DESAINS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 337.

Le refroidissement de ces thermomètres fut étudié en laissant la surface vitreuse, en recouvrant celle-ci de noir de fumée ou de feuilles d'argent ou d'or, et étant placés dans trois enceintes de dimensions différentes dont les parois pouvaient être aussi recouvertes de noir de fumée ou de feuilles d'argent. Deux de ces enceintes étaient sphériques et avaient 24^{cm} et 15^{cm} de diamètre; la troisième était cylindrique et avait 6^{cm} de diamètre sur 20^{cm} de hauteur.

Pour déterminer la vitesse, au lieu d'évaluer les températures après des temps égaux, ils notaient au moyen d'une montre à secondes les instants précis où le sommet de la colonne de mercure, dans sa marche descendante, passait devant des traits déterminés et convenablement espacés, puis, supposant la loi de Newton vraie dans un petit intervalle, ils employaient la formule

$$t_1 = t_0 \left(\frac{1}{\mu}\right)^x,$$

x étant toujours le temps compté du moment initial où l'excès est t_0; μ est déterminé en prenant deux excès connus t_0 et t_1, et cette valeur sert pour calculer la vitesse correspondant à un excès t compris entre t_0 et t_1. La vitesse de refroidissement est alors donnée par la formule

$$-\frac{dt}{dx} = v = t \log \mu.$$

De la Provostaye et Desains trouvèrent ainsi certaines particularités qui avaient échappé à Dulong et Petit. Voici leurs principales conclusions :

1° Pour un thermomètre dont la boule est vitrée ou noircie et dans une enceinte noircie, la formule du rayonnement $ma^{\theta}(a^t - 1)$ avec m constant est vérifiée; mais avec un thermomètre argenté ou doré, les valeurs de m diminuent quand la température augmente; ce qu'ils ont expliqué par la variation du pouvoir émissif des métaux polis avec la température.

Le refroidissement de ces thermomètres fut étudié en laissant la surface vitreuse, en recouvrant celle-ci de noir de fumée ou de feuilles d'argent ou d'or, et étant placés dans trois enceintes de dimensions différentes dont les parois pouvaient être aussi recouvertes de noir de fumée ou de feuilles d'argent. Deux de ces enceintes étaient sphériques et avaient 24^{cm} et 15^{cm} de diamètre; la troisième était cylindrique et avait 6^{cm} de diamètre sur 20^{cm} de hauteur.

Pour déterminer la vitesse, au lieu d'évaluer les températures après des temps égaux, ils notaient au moyen d'une montre à secondes les instants précis où le sommet de la colonne de mercure, dans sa marche descendante, passait devant des traits déterminés et convenablement espacés, puis, supposant la loi de Newton vraie dans un petit intervalle, ils employaient la formule

$$t_1 = t_0\left(\frac{1}{\mu}\right)^x,$$

x étant toujours le temps compté du moment initial où l'excès est t_0; μ est déterminé en prenant deux excès connus t_0 et t_1, et cette valeur sert pour calculer la vitesse correspondant à un excès t compris entre t_0 et t_1. La vitesse de refroidissement est alors donnée par la formule

$$-\frac{dt}{dx} = v = t \log \mu.$$

De la Provostaye et Desains trouvèrent ainsi certaines particularités qui avaient échappé à Dulong et Petit. Voici leurs principales conclusions :

1° Pour un thermomètre dont la boule est vitrée ou noircie et dans une enceinte noircie, la formule du rayonnement $ma^\theta(a^t - 1)$ avec m constant est vérifiée mais avec un thermomètre argenté ou doré, les valeurs de m diminuent quand la température augmente; ce qu'ils ont expliqué par la variation du pouvoir émissif des métaux polis avec la température.

Ainsi avec le thermomètre à boule et tige argentées,

à 150°........................	$m = 0,0087$
à 65°........................	$m = 0,0109$

Avec la boule argentée et la tige vitrée,

à 150°........................	$m = 0,0108$
à 75°........................	$m = 0,0134$

2° Lorsque le thermomètre est dans une grande enceinte, l'action refroidissante de l'air est bien représentée par l'expression $np^c t^b$, avec $c = 0,45$ et $b = 1,233$; mais lorsque les dimensions de l'enceinte diminuent, la loi se complique et change, et il arrive un moment où le refroidissement devient indépendant de la pression à laquelle on opère entre certaines limites d'autant plus grandes que les dimensions de l'enceinte sont plus petites. Ainsi, pour le thermomètre cylindrique, les limites étaient de 4^{mm} à 20^{mm} avec le ballon de 24^{cm}, de 6^{mm} à 28^{mm} avec celui de 15^{cm}. Pour le thermomètre sphérique, dont le volume est moindre, les limites de pression sont plus resserrées. Enfin, on ne peut plus prendre la formule précédente avec des valeurs constantes de b et c; il faut à chaque expérience donner à b et c des valeurs variables.

Pour un même excès de température, le refroidissement total est plus lent dans un ballon de 15^{cm} que dans un de 24^{cm}, et cela jusqu'à ce qu'on arrive à une valeur de la vitesse indépendante de la pression; aux pressions plus faibles, la vitesse de refroidissement diminue plus rapidement que dans le grand ballon.

En ce qui concerne l'état de la surface de l'enceinte, si son pouvoir réflecteur augmente, la vitesse diminue avec un thermomètre vitré. Avec un thermomètre noirci, les résultats sont analogues, mais m varie légèrement avec la température; la forme de la loi du refroidissement total et du rayonnement n'est pas changée. Toutes ces conclusions resteraient les mêmes, soit qu'on fasse les corrections importantes dont il a été parlé dans le travail de Dulong et Petit, soit qu'on n'en tienne pas compte. Si P est le

poids, S la surface, C la chaleur spécifique du thermomètre, on peut poser, comme l'ont fait Dulong et Petit,

$$m = H\frac{S}{PC}, \qquad n = K\frac{S}{PC};$$

mais H, au lieu d'être une constante, est fonction de l'état de la surface du thermomètre et de l'enceinte, et K est un facteur identique pour tous les corps, mais variable avec le gaz ambiant.

M. Aimé Witz [1], en 1878, dans la première Partie de sa Thèse, a cherché comment varie la vitesse de réchauffement d'un gaz qui pénètre dans une enceinte à température supérieure à la sienne; pour cela, le gaz mesurait sa température propre par ses variations de pression à volume constant, et, comme il se mettait en équilibre de température avec l'enceinte d'une façon instantanée, il fallait le refroidir dans le réservoir même par une détente. L'enceinte était un cylindre en fonte semblable à celui d'une machine à vapeur à enveloppe. Le gaz détendu se mettait rapidement en équilibre, de sorte qu'on ne pouvait suivre à l'œil les variations du manomètre; aussi celles-ci étaient inscrites par l'emploi de deux fils de platine faisant partie du circuit d'une pile et d'un morse, placés dans le manomètre, de telle façon que le mercure ne les touchât que pendant un intervalle assez court correspondant à une variation de pression constante.

Alors que les vitesses maxima observées par Dulong et Petit étaient de 24°,42 dans une minute, par de la Provostaye et Desains de 0°,22 dans une seconde, celles de M. Witz allaient jusqu'à 12° par seconde.

Le dispositif employé pour l'inscription de la variation de pression, qui est constante, et par suite de la variation de température, ne permet pas d'étudier le refroidissement

---

[1] AIMÉ WITZ, *Essai sur l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme*. (*Thèse*, Paris, 1878, et *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 16.)

ou le réchauffement continu du gaz depuis 0° jusqu'à la température de l'enceinte, 100° par exemple. A chaque détente on ne fait qu'une mesure, et il faut comprimer, à chaque fois, le gaz à des pressions différentes pour que, détendu, il parte d'une température différente de la précédente.

M. Witz est arrivé aux résultats suivants :

1° La vitesse de réchauffement ou de refroidissement est proportionnelle à t^b; t étant la différence de température entre celle de l'enceinte et du gaz, b est égal à 1,216 en moyenne, tant que t n'est pas supérieur à 40°; au delà, b croît et dépasse la valeur de Dulong et Petit, 1,233.

2° Toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse dépend du nombre de contacts que subit une molécule de gaz avec un élément de la paroi dans l'unité de temps, c'est-à-dire que la vitesse sera proportionnelle à $\frac{S}{V}$, S surface et V volume de l'enveloppe.

3° La vitesse est proportionnelle à p^c; pour des pressions inférieures à 900^{mm} de mercure $c = 0,45$, mais au delà, de 1400^{mm} à 2806^{mm}, la vitesse deviendrait indépendante de la pression, phénomène analogue à celui observé par de la Provostaye et Desains, aux basses pressions, dans les petites enceintes.

Dans ces expériences, faites en vue des applications pratiques, c'est la température du gaz lui-même qui est observée au lieu de celle d'un corps placé dans ce gaz; le phénomène est d'une rapidité extrême.

Un résultat digne d'attirer l'attention, obtenu dans cette partie du travail, était la constance de la vitesse aux pressions élevées. Comme les conséquences qui en auraient résulté étaient très importantes, M. Witz (¹) reprit cette question d'une manière différente en faisant varier la pression depuis 760^{mm} jusqu'à 6400^{mm} et ne retrouva plus

(¹) A. Witz, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IV, 1879, p. 208.

cette indépendance de la vitesse; la valeur de l'exposant c variait de 0,45 à 0,85, puis retombait à sa valeur primitive 0,44. D'ailleurs, la méthode employée est sujette à critique, comme on le verra plus loin.

Par une méthode toute différente des précédentes, M. Rivière (¹) a étudié le refroidissement d'un fil de platine placé dans un grand flacon en verre de 10^{l} de capacité en moyenne, dans lequel on pouvait introduire de l'air sec à des pressions différentes, ou bien faire le vide.

Le principe de la méthode est le suivant : un fil métallique traversé par un courant électrique s'échauffe jusqu'à ce que la chaleur fournie par le courant soit exactement compensée par la perte provenant du rayonnement et du contact du gaz ambiant. On déterminait simultanément la température du fil de platine par sa résistance, l'intensité du courant et, par suite, la quantité de chaleur dégagée au moyen de la loi de Joule. Dans des essais préalables, l'étude de la résistance du fil en fonction de la température avait été faite en l'enroulant sur le réservoir même du thermomètre à air. Les fils employés avaient $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre, ils étaient placés horizontalement, le flacon étant couché.

Les conclusions de M. Rivière sont les suivantes :

I. Chaleur enlevée par l'air. — 1° *Influence de la pression*. — Cette chaleur peut être représentée par l'expression np^c, dans laquelle c est constant lorsque p est compris entre 300^{mm} et 50^{mm}; seulement, c n'a plus la valeur 0,45 trouvée par les physiciens précédents, mais 0,163. Au-dessous de 50^{mm}, la chaleur enlevée diminue plus vite que ne l'indique la formule $np^{0,163}$ et la chute devient très rapide aux basses pressions; de plus, l'influence de la pression n'est pas la même aux différentes températures,

(¹) Rivière, *Essai sur le pouvoir refroidissant des gaz*. (*Thèse*, *Paris*, 1884, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 473.)

elle est plus grande pour les températures basses que pour les températures élevées.

Dans ces expériences, le refroidissement dû au gaz a une valeur considérable par rapport à celui dû au rayonnement seul; ainsi à 100° d'excès thermométrique sous 200mm, l'air sec enlèverait 180 fois autant que le rayonnement.

2° *Influence de la température.* — Sous une pression déterminée et quand on considère des excès de température de plus en plus grands, la quantité de chaleur enlevée croît d'abord, suivant la formule Bt^b, où $b > 1$, mais, à partir d'une certaine température, le phénomène change d'allure et la perte de chaleur augmente moins rapidement que l'excès, c'est-à-dire que b devient plus petit que 1.

3° *Influence du diamètre du fil.* — Le refroidissement par l'air ne serait pas proportionnel à la surface du fil, mais serait relativement plus grand pour les fils de plus petit diamètre.

II. Chaleur perdue dans le vide. — En admettant la formule de Dulong et Petit $ma^\theta(a^t - 1)$ exacte, on détermine m de façon qu'elle représente la quantité de chaleur mesurée à 150°, et l'on compare jusqu'à 1000° les valeurs données par la formule et l'observation. On trouve que la concordance est satisfaisante jusqu'à 400° environ; au delà, les valeurs calculées croissent beaucoup trop rapidement. Ainsi, d'après un tableau de M. Rivière, à 900° l'observation donne 24 050 et le calcul 78 280.

Ces résultats sont très différents de ceux qui ont été obtenus précédemment. Cette différence peut provenir de l'emploi d'un fil qui offre au gaz une surface relativement considérable par rapport à sa masse. De plus, M. Bottomley (1), en employant une méthode analogue à celle de

(1) Bottomley, *Influence des dimensions du corps qui se refroidit sur la perte de chaleur par radiation et par convection* [*Nature* (anglaise), sept. et oct. 1884; *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 373].

M. Rivière, a trouvé que, toutes choses égales d'ailleurs, il semble résulter que plus le fil est fin plus son pouvoir émissif est grand. Il faut remarquer que l'emploi d'un fil de platine rougi par un courant électrique comporte une cause d'erreur importante. A cause du rayonnement, la température croît depuis la couche superficielle, où elle est minima jusqu'au centre. On peut ainsi amener par un courant l'axe du fil à la température de fusion, tandis que la couche superficielle est encore solide et soutient la masse liquide axiale, qui se résout bientôt en une chaîne de perles de Plateau. La température n'est donc pas uniforme dans le fil. D'autre part, la méthode précédente est une méthode statique, c'est-à-dire que l'on attend que le régime stationnaire soit atteint, tandis que, dans les autres, on étudie le régime variable. On peut se demander quelle est la plus exacte des deux méthodes, statique ou dynamique, quoiqu'on sache que la seconde rend mieux compte du phénomène. Il suffira de citer le passage de M. Rivière, dans son Introduction, relatif à ces deux méthodes :

« Il n'est pas évident que ces deux sortes de méthodes doivent toujours conduire au même résultat, c'est-à-dire donner, pour une même température du corps, et toutes choses égales d'ailleurs, une même quantité de chaleur perdue dans un même intervalle de temps. Le milieu ambiant, en effet, prend, sous l'influence du corps chaud, un certain état de température qui est variable dans la méthode dynamique, stationnaire dans la méthode statique; l'état stationnaire exigeant un certain temps pour s'établir, la distribution des températures du milieu ambiant ne sera jamais, pour une même température du corps, la même dans les deux cas et sera toujours, dans le premier, en retard sur ce qu'elle serait dans le second; or, on ne saurait nier que cette distribution ait une influence sur le refroidissement. »

Il résulte de l'ensemble de tous ces travaux que l'action refroidissante de l'air est donc un phénomène complexe.

fonction d'un très grand nombre de quantités (dimensions du corps, pouvoir émissif, conductibilité du gaz, température, pression du gaz, sa mobilité, etc.). Cependant, lorsque l'enceinte a des dimensions suffisamment petites, le phénomène paraît se simplifier vers les basses pressions, et la vitesse de refroidissement devient constante et indépendante de la pression. Cette particularité, qui semblait se reproduire aux pressions élevées d'après le premier travail de M. Witz, n'a pas été confirmée par ses secondes expériences. De la Provostaye et Desains avaient énoncé le résultat sans chercher à en donner une explication. Depuis, un certain nombre d'hypothèses et de calculs ont été faits pour ce cas particulier qui seront expliqués et analysés dans un Chapitre spécial (*voir* Chapitre F).

La formule du rayonnement calorifique $ma^{\theta}(a^{t}-1)$ était considérée comme suffisamment exacte pour des excès de température ne dépassant pas 300° qu'avaient employés Dulong et Petit. A des températures élevées, Draper, en 1845, avait trouvé que cette loi n'était qu'approchée, et M. Soret [1], qu'elle n'était plus vérifiée. D'autre part, M. Violle [2], en mesurant l'intensité lumineuse émise par un fil de platine, avait été amené à substituer à la valeur constante de $a = 1,0077$ une valeur décroissante lorsque la température augmente; il avait $\log a = m - n^{t}$.

En 1879, M. Stéfan [3], « en faisant une étude critique des travaux effectués antérieurement, établit que le rayonnement total d'un corps est proportionnel à la quatrième puissance de la température absolue. Il fut amené à cette loi en essayant d'égaler au rapport des températures le nombre de Tyndall, 11,7, représentant le rapport du rayonnement calorifique d'un fil de platine pour la température du rouge naissant, 525°, et pour le rouge

---

(1) SORET, *Archives de Genève*, t. XLIV, p. 220; t. XLV, p. 252, etc.

(2) VIOLLE, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 171.

(3) STÉFAN, *Wienn. Akad. Bericht*, 2e série, t. LXXIX, 1876, p. 391-428.

blanc, 1200°; il trouva précisément

$$\frac{(1200 + 273)^4}{(525 + 273)^4} = 11,6.$$

» Lorsqu'il eut tenu compte de l'erreur due à la conductibilité de l'air dans les recherches de Dulong et Petit et de de la Provostaye et Desains, il trouva que les vitesses de refroidissement observées par ces physiciens s'accordaient avec la loi de la quatrième puissance de la température absolue (¹) ».

Cette formule est empirique, comme on le voit; toutefois, d'après M. Boltzmann (²), elle peut se déduire de la théorie électromagnétique de la lumière. Depuis, un grand nombre de recherches ont été faites pour étudier la loi du rayonnement aux hautes températures par MM. Siemens, Schleiermacher, Rossetti, Paschen, Bottomley, Lummer, Pringsheim, Kurlbauhm, Garbe, etc. On en trouvera un exposé très complet et très net dans le Tome II des *Rapports présentés au Congrès international de Physique* (Paris, 1900), au rapport de M. Lummer intitulé : *Le rayonnement des corps noirs*, et d'où ont été extraites les lignes citées plus haut. Toutes ces expériences ne sont pas absolument concordantes : alors que certaines vérifient la loi de Stéfan jusqu'à 1000° environ, d'autres sont en désaccord. Il semble aussi résulter que l'exposant de la température n'est pas le même pour tous les corps; pour le noir de platine et le noir de fumée, il serait presque exactement 4, pour l'oxyde de fer 4,5, pour le platine 5. Les expériences de M. Rivière dont il a été parlé concordent assez bien avec T^5.

Enfin, M. Weber (³) a donné, pour la vitesse du rayon-

(¹) *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, t. II, p. 61. Paris, 1900.

(²) BOLTZMANN, *Wied. Annalen*, t. XXII, p. 291-294.

(³) H.-F. WEBER, *Berl. Akad. Bericht*, t. II, 1888, p. 933.

nement total dans le vide, la formule :

$$v = A(T m^T - \Theta m^\Theta),$$

où T est la température absolue du corps, Θ celle de l'enceinte, A une quantité dépendant du corps, de son pouvoir émissif, et m un nombre fixe ayant pour tous les corps la même valeur égale à 1,0043.

D'après Weber, cette formule serait plus exacte que celle de Stéfan, surtout aux températures élevées. Elle a pu rendre compte, en effet, de l'allure des courbes trouvées par M. Langley pour représenter l'énergie dans les spectres (1). Cependant, M. Ferrel (2) a fait remarquer que la valeur de m avait été déduite des expériences de M. Schleiermacher (3), qui sont sujettes à critique.

Si de nombreuses expériences sur le rayonnement ont été faites aux températures élevées, il n'en a pas été fait, ou presque pas, aux basses températures, comme celle de l'ébullition de l'air liquide. Dans son rapport, M. Lummer ne cite que les déterminations qu'il a faites avec M. Kurlbaum; ces savants emploient le même dispositif que celui qui leur a servi pour les hautes températures. Un corps noir, constitué par une sphère noircie intérieurement, percée d'un orifice et chauffée à t^0, envoie sur un bolomètre le flux qui émane de cette ouverture; ce corps a été plongé dans l'air liquide et l'on étudie le refroidissement du bolomètre. M. Lummer dit simplement que la loi de Stéfan est sensiblement vérifiée jusqu'à cette température. On voit que, dans ce cas, ce n'est pas le corps noir, mais au contraire le bolomètre qui rayonne vers lui.

Les expériences de Dulong et Petit, de même que celles

(1) Conférences de M. Meslin *Sur l'Émission des radiations*.

(2) W. Ferrel, *The Americ. Journ. of Science*, t. XXXIX, p. 137; *Journ. de Phys.*, 2e série, t. X, p. 92.

(3) Schleiermacher, *Wied. Ann.*, t. XXVI, p. 287; *Journ. de Phys.*, 2e série, t. V, 1884, p. 508.

de de la Provostaye et Desains, ne permettent pas de vérifier expérimentalement la formule donnée par les deux premiers auteurs pour représenter le rayonnement. Cette vérification n'est faite qu'en retranchant de l'action totale observée celle qui est due à l'air.

Si l'on observait directement le refroidissement dans le vide presque parfait, ce que l'on peut faire aujourd'hui par l'emploi des trompes à mercure, trouverait-on la même loi que celle qui a été établie?

Cette loi subsiste-t-elle encore aux basses températures, ou quelle est celle, de la formule de Stéfan ou de la formule de Weber, qui représente le mieux le phénomène?

Si, au lieu de prendre un thermomètre qui constitue un corps mal défini au point de vue de sa capacité calorifique et pour lequel il faut faire des corrections importantes, on prenait un corps bien défini, tel qu'une sphère métallique très conductrice dont un dispositif permettrait d'évaluer la température avec exactitude et sans nécessiter de termes de corrections, cette sphère pouvant être placée au centre d'une enceinte également sphérique, de sorte qu'on réaliserait le cas théorique de deux sphères concentriques, trouverait-on les mêmes lois pour l'action due à l'air?

M. Witz, seul, a cherché ce que devient cette action aux pressions élevées, mais ses deux méthodes n'ont pas donné de résultats concordants; la question n'est donc pas résolue. Que devient cette action aux pressions élevées, de même qu'à l'air libre, dans une enceinte indéfinie?

Enfin, puisque, par son contact avec le corps, l'air s'échauffe et produit des courants de convection qui le mettent en mouvement, les lois seront-elles les mêmes si, par un moyen quelconque, on imprime à l'air une certaine vitesse de translation?

Telles sont les questions que j'ai essayé de résoudre en utilisant les progrès faits par la Science depuis que Dulong et Petit et de la Provostaye et Desains ont établi ces lois, et les moyens d'investigation plus précis qu'elle fournit.

Dans ce premier travail, je me suis limité au cas de l'air sec; celui des autres gaz et des vapeurs sera l'objet d'études ultérieures.

II. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Une boule massive de cuivre rouge (¹), *c*, de 2^{cm} de diamètre, recouverte de noir de fumée, est traversée suivant un diamètre par un couple thermo-électrique filiforme dont une des soudures est au centre et permet d'évaluer sa température avec précision dans un grand intervalle; les deux fils du couple servent à suspendre la boule au centre d'un ballon en verre ou d'une enceinte sphérique métallique. L'autre soudure est à une température connue et constante qui est celle du milieu entourant le ballon. Le couple est relié à un galvanomètre à cadre mobile du modèle Deprez-d'Arsonval.

Le ballon de verre (*fig.* 1) a un col *aa* évasé et est fermé par un bouchon rodé B contenant deux petites tubulures *ff* par lesquelles sortent les deux fils du couple, maintenus avec du mastic, et un robinet R reliant le ballon soit à la machine pneumatique ou à une trompe à mercure à six chutes, soit à des tubes desséchants que doit traverser l'air que l'on introduira.

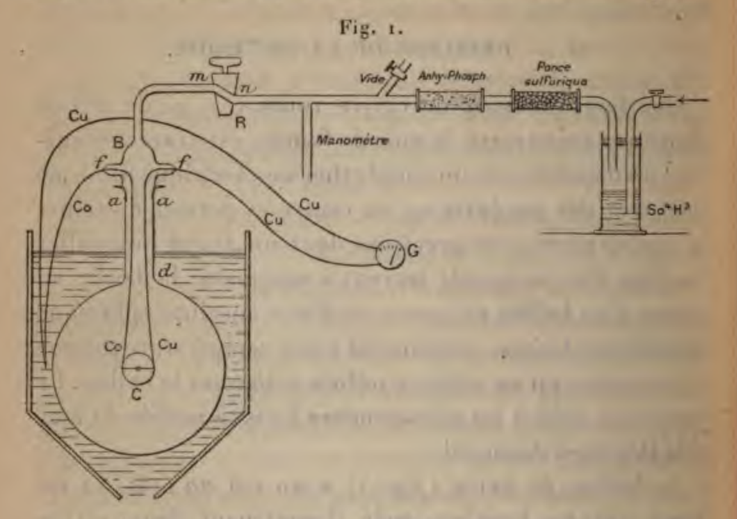
Comme il fallait maintenir de basses pressions ou le vide dans le ballon, le robinet a été construit de façon que sa tubulure soit inclinée et, par suite, que les deux issues de l'air ne soient pas en prolongement l'une de l'autre. Lorsque, dans un robinet, la tubulure est horizon-

---

(¹) Un dispositif analogue avait été déjà employé par M. Mac-Farlane pour mesurer la *conductibilité de la chaleur* en valeur absolue. Il chauffait la boule avec la flamme de l'alcool et la plaçait dans l'enceinte *maintenue humide par une certaine quantité d'eau;* il opérait avec une boule à surface brillante, puis recouverte de suie, et trouva ainsi que le rapport des pouvoirs émissifs dans les deux cas est constant. (*Proceedings of the Royal Society of London,* t. XX, p. 90.)

tale, par l'usage un peu prolongé, les bords *m* et *n* raient l'intérieur du robinet, de sorte qu'il se fait de petits canaux horizontaux par lesquels, surtout aux basses pres-

Fig. 1.



sions, l'air peut passer, et le vide ne se maintient pas. Avec le dispositif adopté, les rainures que peut produire chacun des bords *a* et *b* sont sans influence et le robinet tiendra toujours.

L'évasement *aa* était rempli d'une pâte formée par un mélange de cire jaune et d'huile de pied de bœuf épurée qui empêche toute rentrée de l'air; par un mélange convenable de ces deux substances, on obtient l'état pâteux que l'on désire, quelle que soit la température ambiante.

L'air contenu dans le ballon avait traversé un barboteur à acide sulfurique, puis deux tubes, l'un à ponce sulfurique et l'autre contenant de l'anhydride phosphorique. Sur le trajet était un tube barométrique permettant de mesurer sa pression.

L'enceinte du ballon n'étant pas complètement sphérique, pour la compléter et éliminer le plus possible

l'influence du col, un petit disque de carton noirci *d* était maintenu par les deux fils à la hauteur convenable : ce disque se mettait à la même température que celle de l'enceinte, car on avait soin que le bain entourant celle-ci arrivât jusqu'au-dessus de son niveau.

Il eût été préférable d'employer un ballon métallique à parois noircies; mais, comme pour faire un vide aussi complet que possible, avec la trompe à mercure, dans un ballon de $8^{cm},3$ de diamètre, il faut près d'une journée, on ne pouvait songer à retirer la boule pour la chauffer au préalable et faire ensuite le vide.

On sait d'ailleurs que le pouvoir absorbant du verre pour les grandes longueurs d'onde, aux températures peu élevées, est sensiblement le même que celui du noir de fumée : on peut donc se servir d'un ballon en verre, ce qui permet de chauffer la boule facilement sans la sortir de l'enceinte.

Les expériences faites dans une enceinte à parois métalliques noircies justifieront cet emploi, comme on le verra.

La boule était chauffée en y envoyant, au moyen d'une lentille, l'image du cratère positif de l'arc électrique; on pouvait ainsi porter la température à plus de 300°. Il faut avoir soin que l'image du cratère ne se fasse pas exactement sur la surface de la boule, mais un peu au delà, sinon on risquerait de brûler le noir de fumée et de modifier l'état de la surface.

Le mode opératoire est alors le suivant : On introduisait dans le ballon de l'air bien sec à une pression déterminée, puis on chauffait la boule jusqu'à 300° environ; le couple ayant été étalonné au préalable, on connaissait la valeur en degrés de l'échelle du galvanomètre et l'on pouvait suivre le réchauffement ou le refroidissement. On notait exactement la pression, on entourait le ballon de glace râpée dans laquelle plongeait l'autre soudure; la boule se refroidissait, on observait les déviations au galvanomètre en négligeant les premières lectures pour

arriver au régime normal et l'on notait, au moyen d'un chronomètre à pointeur de Bréguet, permettant d'apprécier avec exactitude le $\frac{1}{10}$ de seconde, le moment où l'on voit des divisions déterminées passer sous le fil du réticule de la lunette; on notait ainsi les passages des divisions 455, 450, 435, 430, ...; le galvanomètre ayant son zéro fixe, ces divisions correspondaient toujours au même excès de température. Par la formule de Newton ou celle qui a été employée par de la Provostaye et Desains, par exemple, pour des petits intervalles de température, on pouvait calculer les vitesses de refroidissement correspondant à des excès de température donnés, sous une pression déterminée.

On recommençait à des pressions différentes, et de toutes ces valeurs on pouvait déduire les lois du phénomène étudié :

1° Avec un ballon en verre de 16^{cm} de diamètre, depuis la pression atmosphérique jusqu'à $1^{mm},5$;

2° Avec un ballon en verre de $8^{cm},3$ de diamètre, depuis la pression atmosphérique jusqu'au vide le plus parfait qu'a pu donner la trompe à six chutes, c'est-à-dire moins de $\frac{1}{1000}$ de millimètre; dans ce dernier cas, l'enceinte a été entourée de glace râpée, puis d'un mélange de neige carbonique et d'éther et finalement d'air liquide;

3° Avec un ballon à parois métalliques noircies de $14^{cm},5$ de diamètre, depuis 50^{mm} jusqu'à 4480^{mm} (6 atmosphères environ);

4° A l'air libre et calme, dans la grande salle où j'opérais;

5° Dans un courant d'air animé de vitesses différentes.

Dans la plupart des cas, les excès de température variaient de 300° à 0°.

III. — LE THERMOMÈTRE.

Le corps chaud est une boule massive en cuivre rouge, traversée, suivant un diamètre, par un orifice permettant

le passage à frottement dur du couple thermo-électrique, dont les fils avaient $0^{mm},3$ de diamètre; cette boule a $20^{mm},5$ dans le cas du ballon en verre de 16^{cm}, et 20^{mm} dans les autres cas. Elle était très légèrement platinée en la frottant avec du chlorure de platine au moyen d'un pinceau, puis recouverte de cinq couches minces de noir de fumée, successivement lavées à l'alcool et séchées.

On sait, en effet, que « le lavage à l'alcool, tout en enlevant les produits pyrogénés de la flamme, paraît agir, pendant la dessiccation, par la pression capillaire des ménisques infiniment petits, qui produisent un effet analogue à la compression, de sorte que, si l'on dépose successivement des couches de noir de fumée en lavant à l'alcool chacune d'elles, la couche de noir est très adhérente, la pression capillaire des ménisques pendant la dessiccation coinçant les granules de la couche dans les interstices de la couche précédente.

» Lorsque le noir de fumée est déposé sur une couche de platine, la couche est plus solide et son pouvoir émissif devient maximum et égal à 0,98 de celui émis par un corps noir (¹). »

La boule était pesée avant de déposer la dernière couche, ce qui ne peut influer sur son poids que dans l'ordre du dixième de milligramme.

Le couple thermo-électrique était un couple cuivre constantan.

Je ne ferai pas ici l'historique de l'emploi des couples thermo-électriques dans la mesure des températures, ce qui sortirait du cadre de ce travail. Je me borne à rappeler que, par l'association d'un galvanomètre à cadre mobile et d'un couple convenable, on a pu mesurer les températures les plus élevées comme les plus basses et obtenir le degré de sensibilité que l'on désire. C'est ainsi que M. Le Cha-

(¹) CROVA et COMPAN, *Sur le pouvoir absorbant du noir de fumée pour la chaleur rayonnante* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 707).

telier ([1]), par l'emploi d'un couple platine-platine rhodié, a pu faire des mesures pyrométriques précises. De même, M. Wroblesky ([2]) a mesuré les points d'ébullition de l'oxygène, de l'azote, etc., avec un couple cuivre-maillechort. Enfin, M. Rubens ([3]), par l'emploi d'une pile thermo-électrique fer constantan ayant 20 soudures, a pu obtenir la même sensibilité qu'avec un bolomètre : 1^{mm} de l'échelle correspondait à $\frac{1}{1\,000\,000}$ de degré centigrade.

M. Crova ([4]) a également employé un couple thermo-électrique dans la construction de ses actinographes et de son actinomètre absolu; j'avais, dans ce but, déterminé la force électromotrice de différents couples.

Voici les nombres que j'ai trouvés pour les principaux, exprimés en microvolts, et pour des fils de $\frac{3}{10}$ de millimètre :

Fer constantan	+ 50,06
Cuivre constantan ([5])	+ 41,09
Fer-maillechort	+ 23,976
Cuivre platinoïde	+ 20,566
Cuivre-maillechort	+ 14,560
Cuivre-ferronickel	+ 5,514
Cuivre-fer	+ 10,649

C'est donc le fer constantan qui est le plus sensible; mais, lorsque le fer est soumis à de grandes variations de température, il subit des variations moléculaires et le couple ne reste pas identique. Nous avons préféré prendre le second, le couple cuivre constantan, formé avec du cuivre électrolytique, qui est très pur et ne subit pas de

([1]) Le Chatelier, *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 73.

([2]) Wroblesky, *Liquéfaction des gaz* (*Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 316).

([3]) Rubens, *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, Paris, 1900 : *Le spectre infra-rouge*, t. II, p. 148.

([4]) Crova, *Sur un actinomètre absolu* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1394).

([5]) MM. van Aubel et Paillot avaient trouvé des nombres analogues :

Fer constantan	53,86
Cuivre constantan	40,00

(*Éclairage électrique*, 1895, n° 2, p. 375.)

modifications, et du constantan de même diamètre (le constantan étant formé par parties égales de cuivre et de nickel pur).

Les deux fils du couple sont soudés directement l'un à l'autre par fusion dans la flamme d'un bec Bunsen, de façon qu'il n'y ait aucune soudure à l'étain qui aurait pu fondre lorsque la boule était portée à de hautes températures et, par suite, modifier la valeur du couple. La soudure au gaz, avec une petite flamme, réussit très bien; la soudure électrique ne réussit pas, à cause de la différence de conductibilité des deux fils; sous l'action d'un courant suffisant pour faire rougir le constantan, le cuivre reste encore froid.

Le diamètre des fils est de $0^{mm},34$; il est tel que le fil est assez fort pour résister au poids de la boule (40^{g} environ) et que, le galvanomètre ayant toujours le même shunt on puisse obtenir les déviations correspondantes de 0° à 300°.

Les extrémités du couple étaient réunies, par des fils et serre-fils en cuivre rouge, à un galvanomètre à cadre mobile, de résistance de 50 ohms et d'une très grande sensibilité. Sans shunt, 1^{mm} de l'échelle correspond à 0,0206 micro-ampères, d'après un étalonnage que j'ai fait par l'électrolyse de l'argent ([1]). J'ai vérifié que le champ était exactement uniforme dans toute l'étendue de l'échelle.

Les lectures se faisaient au moyen d'une grande lunette construite par M. Pellin, placée à $3^{m},50$ du miroir et qui permet d'apprécier $\frac{1}{4}$ de millimètre avec précision; l'échelle est en verre et divisée en demi-millimètres; elle est éclairée au moyen de deux lampes à incandescence placées derrière elle et pouvant se déplacer le long d'une règle. Étant donnée la longueur de l'échelle, qui est de 1^{m}, j'ai calculé les corrections à faire aux lectures pour que les déviations soient proportionnelles aux angles.

([1]) Instruction parue au *Journal officiel*. (*Voir* le *Formulaire de l'Électricien*.)

Pour graduer le couple, une des soudures plongeait dans la glace râpée et l'autre était introduite dans un ballon Berthelot dans lequel on portait certains liquides à l'ébullition, cette soudure étant légèrement au-dessus du liquide. Les points de repère sont les points d'ébullition rapportés au thermomètre à air, indiqués par M. Daniel Berthelot [1] dans l'annexe à la traduction de l'article de M. Barus sur la pyrométrie. Ces points d'ébullition sont les suivants :

Benzophénone .... $306°,08 + \dfrac{H-760}{15,8}$ (Crafts)

Aniline .... $184°,23 + \dfrac{H-760}{19,6}$ (D. Berthelot)

Eau distillée ...... $100° + \dfrac{H-760}{27,25}$ (Regnault)

et le point de fusion du sulfate sodique à 10^{mol} d'eau, $SO^4Na^2 + 10H^2O$, qui est égal à $32°,379$.

Avec un premier couple dont le diamètre des fils était $0^{mm},25$, j'avais trouvé :

		Déviation exacte.	
	t.	en millim.	pour 1^{mm}.
	°	mm	°
Ébull. de la benzophénone (H=770,7).	306,75	223,82	1,67
Ébull. de l'aniline	184,396	124,65	1,577
Ébull. de l'eau distillée..............	100,04	63,42	1,479
Fusion de $SO^4Na^2 + 10H^2O$.........	32,379	19,41	1,370

Les déviations ne sont donc pas proportionnelles aux températures ; j'ai alors pris la formule parabolique à termes

$$x = at + bt^2,$$

où t est la température centigrade et x la déviation exacte ; en prenant les valeurs pour l'ébullition de l'eau et de la benzophénone, on en déduit

(1) $\log a = \bar{1},76194$ et $\log b = \bar{4},665\,42$.

Pour vérifier si cette formule convenait bien avec ces

[1] *Rapports présentés au Congrès international de Physique* (Barus, *Pyrométrie*, t. I, p. 177).

valeurs de a et de b, j'ai déterminé la déviation donnée pour le point d'ébullition de l'aniline et pour le point de fusion du sulfate sodique.

Pour le sulfate sodique, on trouve ainsi

$$x = 19^{mm},51; \qquad \text{observé, } 19^{mm},41.$$

Pour l'aniline,

$$x = 124^{mm},387; \qquad \text{observé, } 124^{mm},65.$$

L'accord est satisfaisant.

Malheureusement, ce couple s'étant rompu sous le poids de la boule, j'ai dû employer un fil plus gros ($0^{mm},34$ de diamètre) et chercher les nouvelles valeurs de a et de b qui sont (déterminées par l'eau distillée et l'aniline) :

$$(2) \qquad \log a = 0,0481, \qquad \log b = \bar{4},98109.$$

Appliquées à l'ébullition de la benzophénone, elles ont donné $x = 460^{mm},50$, alors que la déviation observée est de $460^{mm},83$.

Ces deux exemples montrent que la formule parabolique à deux termes suffit très bien pour représenter l'action des couples cuivre constantan et que les valeurs (2) de $\log a$ et $\log b$ donnent une sensibilité plus grande au second couple. Pour celui-ci, en effet, 1^{mm} de l'échelle vaut $0°,663$, et, comme on peut apprécier $\frac{1}{4}$ de millimètre avec facilité, on peut avoir la température à $\frac{1}{10}$ de degré près, dans un intervalle très grand, de 300° environ. Avec ces résultats (2), j'ai calculé les températures correspondant aux valeurs de x que je pointais au chronomètre (455, 450, 435, 430, etc.); elles ont servi pour les déterminations faites dans le grand ballon en verre.

Le couple employé dans le petit ballon est un peu moins sensible ; il correspond à

$$\log a = 0,04651, \qquad \log b = \bar{4},94279.$$

Cela peut provenir un peu de la composition du constantan, qui peut être différente de celle du précédent, mais aussi du changement de local, qui a nécessité des fils conducteurs plus longs.

A la fin des expériences, ces couples ont été mesurés à nouveau et leur variation a été inférieure à 1^{mm} de l'échelle.

L'exactitude de l'évaluation de la température dépend évidemment des points d'ébullition pris comme repères, mais ces températures, ayant été rapportées au thermomètre normal et trouvées les mêmes par plusieurs auteurs, peuvent être regardées comme exactes. Les produits employés étaient purs, et, en admettant même une légère incertitude sur le point d'ébullition de la benzophénone, elle se répartit sur toutes les mesures (300°) et n'est pas appréciable. De plus, par la façon d'opérer, en notant les moments où les divisions passent sous le fil du réticule, la sensibilité de la méthode reste constante et il n'y a aucune correction à faire.

Comme le couple employé dans le petit ballon avait servi aux basses températures, il fallait vérifier si la formule s'appliquait encore exactement dans ce cas. Pour cela, après avoir fini les expériences et démonté l'appareil, la boule était plongée dans la glace râpée et l'autre soudure dans un mélange pâteux de neige carbonique et d'éther contenu dans un vase à double enveloppe à vide intermédiaire. J'ai trouvé une déviation exacte de $80^{mm},90$, tandis que la formule donne, en faisant $t = -78°,2$ (valeur donnée par M. Berthelot, rapportée au thermomètre normal), le nombre $81^{mm},68$. L'accord est satisfaisant; la différence $0^{mm},78$ correspond, en effet, à 0°,60 environ; or, d'après les expériences de MM. Cailletet et Collardeau ([1]), lorsqu'on fait varier la proportion de neige depuis la consistance sirupeuse jusqu'à l'état de pâte presque solide, on constate une différence d'environ 1°.

Ces physiciens indiquent d'ailleurs, pour la température du mélange, — 77°; on voit que la température indi-

---

([1]) CAILLETET et COLARDEAU, *Étude des mélanges réfrigérants d'acide carbonique et d'éther* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 431).

quée par le couple est intermédiaire entre les deux valeurs.

L'étude de la fonction $bt^2 + at - x = 0$ montre que la sensibilité du couple, tout en diminuant aux basses températures, n'est que peu modifiée jusqu'à $-182°,5$ environ, température d'ébullition de l'oxygène liquide. On peut donc utiliser ce couple jusqu'à cette température extrême.

En résumé, les deux couples cuivre constantan employés satisfont à la formule

$$x = at + bt^2,$$

où t est la température centigrade d'une soudure, l'autre étant dans la glace râpée, x est la déviation du galvanomètre. Ils peuvent servir à mesurer les températures depuis $-180°$ jusqu'à $+300°$ avec précision.

IV. — CALCUL DE LA VITESSE.

Si le corps met un temps x pour passer d'une température t_1 à une température t_2 différente de t_1 de quelques degrés seulement, on peut appliquer la formule de Newton mise sous la forme

$$t_2 = t_1 \left(\frac{1}{\mu}\right)^x, \tag{1}$$

qui est celle employée par de la Provostaye et Desains.

J'ai pris cette même formule, car, au début, je pensais avoir à comparer les valeurs de μ.

De l'équation (1) on déduit

$$\log \mu = \frac{\log t_1 - \log t_2}{x} \tag{2}$$

et la vitesse de refroidissement correspondant à une température t' comprise entre t_1 et t_2 est alors donnée par l'expression

$$v = -\frac{dt'}{dx} = t' \log \mu, \tag{3}$$

la valeur correspondante de $\log \mu$ étant donnée par (2).

Cette vitesse de refroidissement est la perte de température par seconde.

1mm de l'échelle correspondant environ à 0°,7, en pointant les temps correspondant à des divisions variant de 5mm (435-430, 415-410), l'intervalle était environ de 4°; on pouvait donc appliquer les formules précédentes et déterminer les vitesses de refroidissement correspondant aux divisions 432,50, 412,5, etc. Mais le refroidissement est rapide, surtout aux hautes températures; les pointés sur le chronomètre sont alors assez près l'un de l'autre et, de plus, après 1 minute, ils se mêleraient aux précédents, ce qui amènerait des confusions; il était donc nécessaire de les relever et de les noter, par exemple, après chaque quatre pointés; pendant ce temps, le thermomètre continuait à baisser, et, lorsqu'on observait à nouveau, un certain nombre de divisions, pour lesquelles la température avait été déterminée, aurait échappé à l'observation. Pour éviter cet inconvénient et avoir toujours une détermination, on observait de façon à pointer toujours les divisions 450, 430, 410, 390, distantes de 20mm, ce qui a pu se faire dans tous les cas, et les formules précédentes étaient appliquées dans cet intervalle. On cherchait la valeur de μ et déterminait la vitesse correspondant à la même division que précédemment, 432,5, 412,5. On avait ainsi deux valeurs de la vitesse pour la même température; il fallait les comparer, la seconde ayant été appliquée pour un intervalle de 15° environ.

Voici un exemple :

Pression : 55mm. Petit ballon en verre.

Températures.	Vitesses par lecture de 20mm.	de 5mm.
o	o	o
290,22........	0,198 44	»
277,82........	0,182 78	0,183 38
265,25........	0,167 48	»
252,50...... .	0,154 50	0,153 58
213,17........	0,117 35	0,117 22
143,40........	0,064 04	0,064 03
128,75........	0,054 49	0,054 32
98,56........	0,038 00	0,038 49

Les différences sont très faibles et il n'y a aucune variation systématique; elles peuvent provenir d'une faible erreur de lecture. Il faut remarquer que les vitesses, calculées par lecture de 20^{mm} en 20^{mm}, sont au moins aussi exactes que celles obtenues par lecture de 5^{mm}; une erreur commise sur la valeur du temps, par exemple $\frac{1}{10}$ de seconde, se rapportera à un temps au moins quatre fois plus grand et, par suite, influera bien moins sur la valeur de la vitesse.

Pour chaque expérience, on construisait la courbe correspondante en prenant pour abscisses les températures (1^{mm} de l'échelle $= 1°$) et pour ordonnées les vitesses ($1^{mm} = \frac{1}{1000}$ de degré) et en se servant des deux valeurs précédemment obtenues. Ces courbes ont toujours été régulières.

Le calcul montre que la valeur de μ augmente avec la température; aussi de la Provostaye et Desains avaient posé $\mu = a + bt$ pour mieux représenter la loi.

On a alors

$$t_2 = t_1 \left(\frac{1}{a + bt_2}\right)^x,$$

d'où, pour la vitesse à la température t',

$$v = t' \frac{\log(a + bt')}{1 + \frac{bxt'}{a + bt'}},$$

ou, si l'on appelle v_1 la vitesse calculée par la formule

$$v_1 = t' \log \mu,$$

$$v = \frac{v_1}{1 + \frac{bxt'}{a + bt'}}.$$

En fait, cette correction est inutile dans le cas de ces expériences : les valeurs de v ne diffèrent de celles de v_1 que par le cinquième chiffre. Ainsi pour les deux températures limites dans le grand ballon on avait :

$t = 287°,18$	$v = 0,28294$	$v_1 = 0,28295$
$t = 38°,36$	$v = 0,03823$	$v_1 = 0,03839$

L'évaluation du temps est très importante, car dans le calcul de μ, alors que les températures interviennent par leurs logarithmes, x intervient directement. Le chronomètre pointeur avait été étalonné sur un chronomètre de précision, et avec un peu d'habitude on peut, en faisant un pointé, apprécier le $\frac{1}{20}$ de seconde. Il existe bien des méthodes permettant d'avoir une précision plus grande, mais la longue durée des expériences n'a pas permis de les employer. Ainsi, l'expérience la plus courte dans l'air calme a été de 30 minutes environ; les appareils Marey dont je disposais n'auraient pas permis d'observer le phénomène pendant tout ce laps de temps, et, si une modification avait été faite de façon à pouvoir les utiliser, ce n'est qu'aux dépens de la précision dans l'évaluation du temps, en rendant les mouvements beaucoup plus lents.

Les expériences ont toujours été répétées plusieurs fois dans les mêmes conditions; elles ont été faites principalement en hiver, dans une grande salle exposée au nord, où il n'a pas été fait de feu de tout le temps; sa température a très peu varié; elle a toujours été comprise entre 4° et 6°. Enfin, un thermomètre placé dans l'enceinte qui abritait le galvanomètre a toujours indiqué une température de 5° environ.

V. — RÉSULTATS OBTENUS.

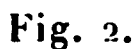
1. Action de l'air.

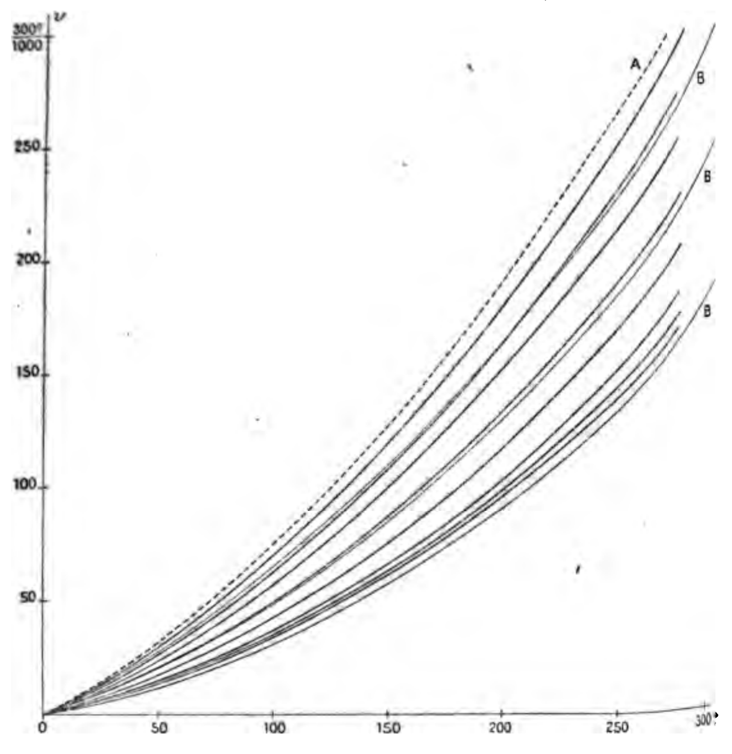
A. — Ballon en verre de $0^m,16$ de diamètre.

J'ai fait 8 déterminations à des pressions différentes : $759^{mm},5$, 493^{mm}, 320^{mm}, 144^{mm}, 51^{mm}, 16^{mm}, 5^{mm} et $1^{mm},5$, limite donnée par la machine pneumatique. Dans chacune d'elles les températures de la boule partaient de 280°, le ballon était entouré de glace râpée. Voici les valeurs obtenues :

Températures.	Vitesses totales. — Pressions.								dues au vide calculées en retranchant de l'action totale celles dues à l'air.
	759mm,50.	493mm.	320mm.	144mm.	51mm.	16mm.	5mm.	1mm,5.	
°	°	°	°	°	°	°	°	°	
280,81...	0,29880	0,2748	0,2548	0,2285	0,2047	0,1849	0,1741	0,1674	0,16383
269,33...	0,28020	0,2572	0,2398	0,2099	0,19078	0,17213	0,1621	0,1565	0,15187
257,73...	0,26210	0,2407	0,2229	0,1980	0,1767	0,1596	0,1504	0,1456	0,14055
245,93...	0,24390	0,2249	0,2079	0,1815	0,16344	0,1472	0,1389	0,1344	0,12918
234,04...	0,22590	0,2074	0,19192	0,1696	0,1506	0,1350	0,1278	0,1239	0,11795
221,97...	0,20833	0,1910	0,17710	0,15541	0,1379	0,12335	0,1171	0,1135	0,10718
209,70...	0,1912	0,17515	0,16243	0,14277	0,1252	0,11172	0,1061	0,1036	0,09692
197,28...	0,1751	0,16053	0,14869	0,12957	0,1142	0,1012	0,0964	0,0940	0,08766
184,68...	0,1592	0,1447	0,1346	0,1170	0,19313	0,09114	0,0867	0,08451	0,07858
171,90...	0,14362	0,1309	0,12113	0,10552	0,09216	0,08122	0,0776	0,07614	0,06979
158,92...	0,1281	0,1168	0,10801	0,09347	0,08162	0,07253	0,06931	0,06798	0,06112
145,73...	0,1142	0,10347	0,09586	0,08302	0,07180	0,06385	0,06077	0,05955	0,05398
132,33...	0,10142	0,09079	0,08400	0,07275	0,06295	0,05523	0,05287	0,05157	0,04793
118,71...	0,08774	0,07854	0,07282	0,06270	0,05405	0,04765	0,04526	0,04445	0,04096
104,86...	0,07400	0,06650	0,06176	0,05294	0,04536	0,04008	0,03825	0,03779	0,03386
90,76...	0,06130	0,05531	0,05058	0,04335	0,03773	0,03288	0,03160	0,03064	0,02740
76,39...	0,04965	0,04450	0,04055	0,03489	0,03005	0,02634	0,02530	0,02408	0,02248
61,74...	0,03760	0,03356	0,03097	0,02668	0,02288	0,02037	0,01943	0,01863	0,01670
46,81...	0,02627	0,02365	0,02183	0,01909	0,01580	0,01451	0,01382	0,01340	0,01141
31,54...	0,01562	0,01416	0,01317	0,01183	0,00995	0,00918	0,00866	0,00830	0,00649

J'ai construit : 1° les courbes reliant les vitesses aux températures à une même pression (*fig.* 2); 2° celles reliant les vitesses aux pressions à une même température (*fig.* 3).


Fig. 2.



BBB, courbes du petit ballon.
AAA, vitesses à l'air libre.

Comme on l'a vu, le pouvoir refroidissant de l'air a été représenté par Dulong et Petit par l'expression $np^c t^b$.

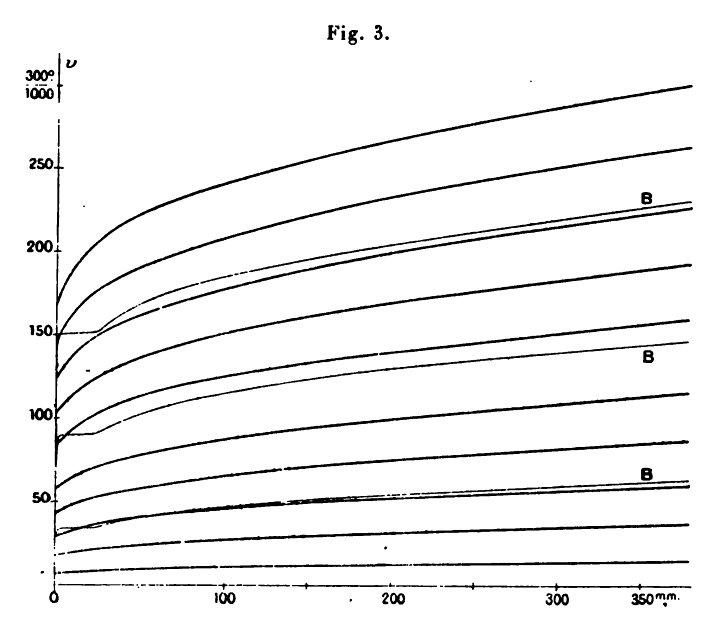
Pour calculer les exposants relatifs à la température et à la pression, ainsi que n, j'ai opéré comme l'ont fait de la Provostaye et Desains ([1]), en éliminant l'action due au

(1) De la Provostaye et Desains, *loc. cit.*, p. 345.

rayonnement, ce qui permet de ne faire aucune hypothèse préalable sur elle.

Calcul de b. — Soient V_1 et V_2 les vitesses totales cor-

Fig. 3.



BBB, courbes du petit ballon.

respondant à la même température t pour les pressions p_1 et p_2; la vitesse v du rayonnement restant la même, on aura

$$V_1 = v + np_1^c\, t^b, \qquad V_2 = v + np_2^c\, t^b,$$

d'où

$$(1) \qquad V_1 - V_2 = nt^b(p_1^c - p_2^c).$$

Pour les mêmes pressions p_1 et p_2, mais à une différente température t', on aura aussi

$$(2) \qquad V_1' - V_2' = nt'^b(p_1^c - p_2^c)$$

et, en divisant (1) et (2) membre à membre,

$$\left(\frac{t}{t'}\right)^b = \frac{V_1 - V_2}{V_1' - V_2'},$$

relation de laquelle on déduit la valeur de b. Il est bon de prendre des pressions p_1 et p_2 assez distantes de façon que les petites erreurs qui peuvent exister sur les valeurs des vitesses et qui influent sur celles de b, se reportent sur des différences plus grandes.

Les moyennes de b pour chaque série sont données dans le Tableau ci-dessous :

p_1.	p_2.	Moyenne de b.
mm	mm	
759,5	51	1,232
493	16	1,232
320	5	1,282
144	1,5	1,291
759,5	1,5	1,297

La moyenne générale de b serait de 1,266, nombre un peu plus fort que celui de Dulong et Petit; on voit d'ailleurs que cette valeur augmente un peu à mesure que l'on prend des pressions de plus en plus faibles; tant que la pression est supérieure à 16^{mm} on retrouve le nombre 1,232 qui est celui de Dulong et Petit.

De la Provostaye et Desains trouvèrent que « les nombres oscillent sans règle entre 1,20 et 1,26 et, dans le cas des surfaces vitrées et noircies, les écarts peuvent être plus considérables et la moyenne semble devenir arbitraire; nous avons cru pouvoir adopter 1,23 » [1].

Quant à la variation de b avec la température, il n'y en a aucune de systématique, comme semble l'indiquer M. Witz dans sa Thèse :

« Les expériences de cinq séries ne sont pas concordantes et semblent indiquer que la raison de la progression croît avec les excès de température » [2].

Les excès les plus grands employés par M. Witz étaient de 130°, tandis qu'ici ils sont de 280°, cette variation aurait été encore plus sensible.

---

(1) De la Provostaye et Desains, *loc. cit.*, p. 345.

(2) Witz, *loc. cit.*

Le Tableau ci-dessous donne les valeurs de b :

TABLEAU II.

t.	t'.	$p_1=759{,}51$. $p_2=51$.	$p_1=493$. $p_2=16$.	$p_1=320$. $p_2=5$.	$p_1=144$. $p_2=1{,}5$.	$p_1=759{,}5$. $p_2=1{,}5$.
280°,81	245°,93	1,181	1,100	1,181	»	1,364
269,33	234,04	1,252	1,148	1,369	1,108	1,370
257,73	221,97	1,290	1,214	1,239	1,471	1,410
245,93	209,70	1,243	1,212	1,281	1,178	1,408
234,04	197,28	1,242	1,165	1,190	1,461	1,342
221,97	184,68	1,240	1,270	1,225	1,381	1,298
209,70	171,90	1,251	1,277	1,296	1,446	1,311
197,28	158,92	1,250	1,254	1,393	1,290	1,384
184,68	145,73	1,179	1,272	1,312	1,368	1,319
171,90	132,33	1,107	1,272	1,276	1,262	1,152
158,92	118,71	1,205	1,235	1,222	1,158	1,125
145,73	104,86	1,192	1,231	1,219	1,350	1,250
132,33	90,76	1,304	1,226	1,311	1,372	1,306
118,71	76,39	1,228	1,204	1,310	1,195	1,193
104,86	61,74	1,245	1,300	1,318	1,165	1,210
90,76	46,81	1,237	1,231	1,381	1,209	1,323
76,39	31,54	1,302	1,230	1,374	1,273	1,300
Moyenne : $b=$....		1,232	1,232	1,282	1,291	1,297

Les valeurs oscillent, pour les pressions supérieures à 16mm, autour de 1,23, la plus faible étant 1,10 et la plus élevée 1,304; au-dessous de 16mm, les valeurs de b sont généralement un peu plus fortes.

Calcul de c. — Soient V_1, V_2, V_3 trois vitesses prises sur un même isotherme t aux pressions p_1, p_2, p_3; on a

$$V_1 = v + np_1^c t^b, \qquad V_2 = v + np_2^c t^b, \qquad V_3 = v + np_3^c t^b;$$

d'où l'on déduit

$$(3) \qquad \frac{V_1 - V_3}{V_1 - V_2} = \frac{p_1^c - p_3^c}{p_1^c - p_2^c}.$$

Si la valeur de c est constante et égale à celle donnée par Dulong et Petit, 0,45, le second membre aura une valeur fixe pour trois pressions déterminées, et le premier

membre devra avoir la même valeur quel que soit l'isotherme considéré.

Pour $p_1 = 759^m,7$, $p_2 = 320^m$, $p_3 = 144^m$, le second membre est égal à 1,635; en prenant les vitesses sur tous les isothermes déterminés, on trouve pour le premier membre des nombres qui oscillent autour de cette valeur et dont la moyenne est 1,654. Tous ces nombres sont inscrits dans les deux lignes suivantes :

$$\frac{V_1 - V_3}{V_1 - V_2} = 1{,}598,\quad 1{,}695,\quad 1{,}726,\quad 1{,}674,\quad 1{,}547,\quad 1{,}622,\quad 1{,}656$$
$$1{,}683,\quad 1{,}686,\quad 1{,}700,\quad 1{,}678,\quad 1{,}622,\quad 1{,}618.$$

En faisant de même pour toutes les pressions observées, on a les résultats ci-dessous :

p_1.	p_2.	p_3.	$\frac{p_1^c - p_3^c}{p_1^c - p_2^c}$.	Moyenne de $\frac{V_1 - V_3}{V_1 - V_2}$.
mm 759,5	mm 320	mm 144	1,635	1,654
493	320	144	2,410	2,470
320	144	51	1,863	1,818
144	51	16	1,683	1,825
16	5	1,5	1,837	1,652

L'accord est bon jusqu'aux pressions supérieures à 16^{mm}; dans ce cas, la différence entre les valeurs des deux membres n'est que de quelques centièmes. Il faut remarquer, cependant, que l'expression $\frac{p_1^c - p_3^c}{p_1^c - p_2^c}$ ne varie que de quantités très petites, quand, laissant p_1, p_2, p_3 fixes, on fait varier c dans des proportions assez grandes.

Ainsi, le rapport $\frac{759{,}5^c - 144^c}{759{,}5^c - 320^c}$ ne varie que de 1,635 à 1,720, lorsque c varie de 0,45 à 0,30.

Pour avoir une autre vérification, j'ai calculé c directement, ce que l'on peut faire de la manière suivante :

Soient, sur le même isotherme, les vitesses correspondant à des pressions p_1, p_2, p_3 variant en progression géo-

métrique de raison 2, c'est-à-dire telles que

$$p_1 = 2p_2, \qquad p_2 = 2p_3,$$

on a toujours

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2 - V_3} = \frac{p_1^c - p_2^c}{p_2^c - p_3^c},$$

que l'on peut écrire

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2 - V_3} = \frac{p_2^c(2^c - 1)}{p_3^c(2^c - 1)} = \left(\frac{p_2}{p_3}\right)^c = 2^c,$$

équation de laquelle on déduira la valeur de c.

En calculant les vitesses correspondantes à ces pressions sur quelques isothermes, on trouve pour c des valeurs qui oscillent sans règle autour de 0,45, et leur écart peut même être assez fort. Ainsi, pour

$t = 145°,73$ on a $c = 0,475$, 0,450, 0,391, 0,560, 0,405, 0,477,
$t = 61,74$ » $c = 0,475$, 0,450, 0,459, 0,478, 0,447,
$t = 118,71$ » $c = 0,510$, 0,360, 0,451, 0,461, 0,449.

La moyenne est sensiblement 0,45, à la condition de ne pas prendre des pressions inférieures à 16^{mm}, sinon on a pour c des valeurs toujours plus fortes 0,62, 0,678, 0,772, mais pas fixes. Le mode de calcul montre d'ailleurs que la moindre erreur dans l'évaluation des vitesses influe fortement sur la valeur de c. On peut donc prendre, pour les pressions supérieures à 16^{mm}, $c = 0,45$ en moyenne, mais la fluctuation paraît plus grande que pour la valeur de b.

De la Provostaye et Desains ont vérifié que c était égal à 0,45 par le premier mode de calcul indiqué et ont trouvé que les résultats étaient satisfaisants, pourvu que l'on n'emploie pas des pressions inférieures à 6^{mm} ou 7^{mm}.

Calcul de n. — Soient deux vitesses V et V′ sur le même isotherme t aux pressions p et p'; on en déduira

pour la valeur de n

$$n = \frac{V - V'}{(p^c - p'^c)t^b}.$$

On prendra pour p et p' des pressions supérieures à 16^{mm}, de façon que l'on ait bien $b = 1,232$ et $c = 0,45$; les valeurs de p et p' sont exprimées en mètres de mercure.

Avec $p = 0,7595$ et $p' = 0,051$, on trouve pour $n \times 10^7$ les nombres suivants correspondant aux diverses valeurs de t; ils diffèrent très peu entre eux :

$n \times 10^7 =$ 1459, 1458, 1470, 1468, 1460, 1458, 1465,
1457, 1455, 1458, 1452, 1473, 1505, 1505,
1507, 1493, 1468, 1513, 1478, 1474;

la moyenne est

$$n = 0,000\,14723.$$

Le nombre n est donc constant et l'expression $np^c t^b$ (pour p supérieur à 16^{mm}) où $n = 0,000\,14723$, $c = 0,45$, $b = 1,232$, représentera bien le pouvoir refroidissant de l'air; en le retranchant de la vitesse totale observée à la même température, on aura la vitesse du rayonnement seul, c'est-à-dire la vitesse qui aurait été observée si l'on avait le vide absolu dans le ballon. Ces vitesses ainsi déterminées sont inscrites dans la dernière colonne du Tableau I. Elles seront discutées au Chapitre relatif au rayonnement.

Comme dernière vérification, il faut voir si, en ajoutant aux vitesses dues au rayonnement les valeurs qui sont données par la formule $np^c t^b$, on retrouvera les vitesses totales observées dans les différents cas et surtout pour le cas des pressions qui n'ont pas servi au calcul de n.

C'est ce que montre le Tableau III, mettant en regard les vitesses calculées et celles observées :

TABLEAU III.

P.	Temp.	280°,81.	257°,73.	234°,04.	209°,70.	184°,68.	158°,92.	132°,33.	104°,86.	78°,39.	46°,81.
3mm	: calc.	0,27495	0,24061	0,2068	0,1745	0,1449	0,1162	0,09196	0,06691	0,04485	0,02365
	obs..	0,2748	0,2407	0,2074	0,1751	0,1447	0,1168	0,0908	0,0665	0,0445	0,02365
0	: calc.	0,2553	0,2229	0,1911	0,1618	0,1331	0,1065	0,0418	0,06107	0,04099	0,02148
	obs..	0,2554	0,2226	0,1919	0,1624	0,1346	0,1080	0,0840	0,06176	0,04055	0,02183
	: calc.	0,2276	0,1980	0,1691	0,1415	0,1167	0,09281	0,07324	0,05286	0,03534	0,01844
	obs..	0,2285	0,1980	0,1696	0,1427	0,1150	0,0934	0,0727	0,0529	0,0349	0,0190
	: calc.	0,1876	0,1619	0,1369	0,1135	0,09277	0,07291	0,05734	0,04092	0,02726	0,01402
	obs..	0,1849	0,1596	0,135	0,1117	0,09114	0,07253	0,0552	0,04008	0,02634	0,01451
	: calc.	0,1792	0,1543	0,1302	0,1076	0,08764	0,06873	0,05401	0,03842	0,02552	0,01310
	obs..	0,1741	0,1504	0,1278	0,1061	0,0867	0,0693	0,0528	0,0382	0,0253	0,0138
,5	: calc.	0,1720	0,1479	0,1245	0,1026	0,08347	0,06518	0,05117	0,03629	0,02409	0,01150
	obs..	0,1674	0,1456	0,1239	0,1036	0,0845	0,0679	0,0515	0,0377	0,0204	0,0131

L'accord est très bon pour les pressions supérieures à 16^{mm}; la différence ne porte le plus souvent que sur le dernier chiffre significatif; pour 16^{mm} et les pressions inférieures, la différence devient plus grande et, cependant, dans la vitesse totale, le terme dû à l'action de l'air est petit par rapport à celui dû au vide.

Il résulte donc que, dans ce ballon de 16^{cm} de diamètre, le pouvoir refroidissant de l'air est représenté exactement par la formule $np^c t^b$ où $n = 0,0001473$, $b = 1,232$, $c = 0,45$, tant que la pression de l'air sec est supérieure à 16^{mm}; au-dessous, les deux valeurs de b et de c ne semblent plus constantes. Peut-on donner une explication de cette particularité? C'est ce que nous essaierons dans le dernier Chapitre relatif aux considérations générales ([1]).

B. — BALLON EN VERRE DE $8^{cm},3$ DE DIAMÈTRE.

Neuf déterminations ont été faites aux pressions de $754^{mm},9$, 517^{mm}, 384^{mm}, 205^{mm}, 55^{mm}, 24^{mm}, 12^{mm}, 3^{mm},

([1]) Une nouvelle série d'expériences commencées avec l'anhydride carbonique sec, extrait d'une bonbonne, me permet de donner, dès maintenant, les résultats obtenus dans le grand ballon de verre.

J'ai opéré sous huit pressions différentes, $610^{mm},7$, 343^{mm}, 154^{mm},

et enfin en faisant le vide aussi parfait que possible; dans chacune d'elles, les températures de la boule partaient de 300°, le ballon étant entouré de glace râpée; les vitesses obtenues sont inscrites dans le Tableau ci-dessous :

TABLEAU IV.

Vitesses totales.

Pressions.

Températures.	754,9mm.	517mm.	384mm.	205mm.	55mm.	24mm, 12mm, 3mm.	$<\frac{1}{1000}$ mm
°							
302,47..	0,3040	0,2795	0,2652	0,2464	0,21710	0,2151	0,1878
290,22..	0,2853	0,2632	0,2548	0,2312	0,1964	0,1942	0,1736
277,82..	0,2661	0,2468	0,2394	0,2160	0,1822	0,1793	0,1598
265,25..	0,2472	0,2311	0,2224	0,2011	0,1682	0,1650	0,1469
252,50..	0,2290	0,2143	0,2085	0,1863	0,1552	0,1518	0,1348
239,60..	0,2115	0,1975	0,1868	0,1720	0,1423	0,1386	0,1226
226,47..	0,1945	0,1816	0,1753	0,1571	0,1294	0,1251	0,1114
213,17..	0,1780	0,1660	0,1601	0,1431	0,1172	0,1146	0,1008
199,65..	0,1622	0,1504	0,1435	0,1295	0,1051	0,1031	0,0903
185,94..	0,1463	0,1362	0,1307	0,1160	0,0941	0,0914	0,0800
172,00..	0,1325	0,1223	0,1168	0,1031	0,0837	0,0810	0,0705
157,83..	0,1181	0,1087	0,1028	0,0909	0,0738	0,0719	0,0618
143,40..	0,1036	0,0957	0,0893	0,0794	0,0638	0,0620	0,0531
128,73..	0,0899	0,0821	0,0781	0,0688	0,0545	0,0531	0,0459
113,80..	0,0763	0,0701	0,0667	0,0581	0,0455	0,0446	0,0379
98,56..	0,0637	0,0580	0,0559	0,0478	0,0371	0,0363	0,0304
83,02..	0,0526	0,0469	0,0434	0,0380	0,03041	0,0288	0,0240
67,16..	0,0399	0,0359	0,0335	0,0283	0,0231	0,0218	0,0177
50,96..	0,0282	0,0251	0,0213	0,0207	0,0164	0,0150	0,0122
34,37..	0,0175	0,0156	0,0135	0,01278	0,0102	0,009	0,0075
17,40..	0,00827	0,00710	0,0065		0,0050		

81mm, 25mm, 12mm, 4mm et 1mm,5. Le calcul de b et de c indique les mêmes particularités que pour l'air.

Pour b, on a :

p_1.	p_2.	Moyenne de b.
mm	mm	
610,7	343	1,240
610,7	25	1,222
343	12	1,273
154	4	1,320
81	1,5	1,350

Aux pressions supérieures à 12mm, la moyenne de b est encore la même, 1,231; au-dessous, elle augmente.

Le calcul de c donne de même des nombres qui oscillent autour de 0,50 qui est sensiblement leur moyenne; aux pressions inférieures à 12mm, les valeurs de c augmentent aussi.

Les courbes d'égale pression sont plus inclinées sur l'axe des températures (axe des x) que celles obtenues avec le grand ballon et elles coupent celles-ci (*fig.* 2).

Les courbes isothermes (*fig.* 3, courbes BB) montrent que : 1° A une même température, la vitesse de refroidissement est plus petite que celle correspondante du grand ballon ; 2° à partir de 50^{mm} jusqu'à 3^{mm} environ, la vitesse devient indépendante de la pression, et, au-dessous de 3^{mm}, la vitesse diminue brusquement.

Les courbes obtenues ont la même allure que celles trouvées par de la Provostaye et Desains pour le refroidissement dans un cylindre de 6^{cm} de diamètre et 20^{cm} de haut.

En calculant b comme il a été indiqué, on trouve encore un nombre sensiblement constant, mais qui diffère de 1,232.

Pour quatre séries d'observations, on obtient pour b :

p_1.	p_2.	Moyenne de b.
754,9	205	1,138
754,9	50	1,164
517	50	1,140
205	50	1,175

la moyenne générale est 1,154 ; les valeurs de b sont un peu moins constantes qu'avec le grand ballon ; elles varient de 1,003 à 1,305.

Les deux modes de calcul de c donnent des valeurs inférieures à 0,45 ; en prenant des pressions supérieures à 50^{mm}, on a environ $c = 0,30$; le calcul direct de c donne 0,344, 0,273, 0,269, 0,329, 0,302, 0,314.

Admettant ces deux valeurs $b = 1,154$, $c = 0,30$ et prenant pour pressions $p_1 = 0,7549$, $p_2 = 0,055$, on calcule les valeurs de n et l'on trouve des nombres très peu différents. On a pour $n \times 10^7$:

2472, 2474, 2438, 2405, 2402, 2416,
2432, 2496, 2507, 2512, 2583,

dont la moyenne est $n = 0,000\,247\,0$.

Ainsi, dans le cas de ce ballon de $0^m,083$ et pour des pressions supérieures à $0^m,050$, les valeurs de n, b, c sont encore constantes, mais différentes de celles qui ont été trouvées dans le grand ballon; celles de b et de c sont toutes deux plus petites, 1,154 au lieu de 1,232 pour b et 0,30 au lieu de 0,45 pour c.

De la Provostaye et Desains avaient trouvé aussi que: « Dans le cas des petites enceintes, l'exposant de la pression augmente et diminue avec celui de la température; mais, pour le cylindre de $0^m,08$ de diamètre, la valeur de b variait avec la pression et celle de c avec la température (¹). »

Si l'on retranche des vitesses totales observées à $0^m,7549$ l'expression $np^c t^b$, où n, b et c ont les valeurs trouvées plus haut, on aura les vitesses qui seraient dues au rayonnement seul; or, ces vitesses ainsi trouvées sont toutes différentes de celles qui ont été déterminées directement dans ce même ballon (dernière colonne du Tableau IV). Par exemple, on a

Obs.	0,1878	0,1736	0,1598	0,1469	0,1348	0,1226	0,1114	0,1008	[illegible]
Calc.	0,1290	0,1220	0,1109	0,1001	0,0899	0,0807	0,0722	0,0638	[illegible]

Cependant, le vide ayant été fait à une pression inférieure à $\frac{1}{1000}$ de millimètre, en admettant une différence, elle n'aurait dû être que très légère.

Mais la vitesse totale étant donnée par la formule $V = v + np^c t^b$, on peut se demander si, en faisant varier la valeur de n, on ne trouverait pas pour v les nombres donnés par l'expérience. Il suffit de remplacer V et v par leurs valeurs expérimentales et de calculer n; en prenant pour V les vitesses observées à la pression atmosphérique $0^m,7549$ et pour v celles observées à une pression inférieure à $\frac{1}{1000}$ de millimètre, on trouve encore un nombre sensiblement constant, mais bien différent du

(¹) De la Provostaye et Desains, *loc. cit.*, p. 393.

précédent; on a, pour $n \times 10^7$,

1690, 1691, 1684, 1670, 1679, 1679, 1670, 1678, 1679,

dont la moyenne est $n = 0,0001681$.

La formule $V = v + np^c t^b$, en laissant b et c fixes, présente donc une certaine élasticité qui permet de représenter les valeurs observées pour V en prenant pour n et v deux séries de nombres différents.

Cependant Dulong et Petit ont trouvé (pour de grandes enceintes, il est vrai) que n pour un même gaz ne dépend que des dimensions du corps refroidissant et pas de celles de l'enceinte; c'est-à-dire qu'on peut poser, comme on l'a dit,

$$n = K \frac{S}{PC},$$

K étant constant pour l'air. La boule de cuivre employée dans le petit ballon pèse un peu moins ($38^g,536$; diamètre, 20^{mm}) que celle du grand ballon ($39^g,72$; diamètre, $20^{mm},5$). Si l'on appelle D le diamètre de la première boule, D′ celui de la seconde, les valeurs de n et n' qui leur correspondent seront liées par la relation

$$\frac{n}{n'} = \frac{D'}{D}, \qquad n = n' \times \frac{20,5}{20}.$$

Le nombre trouvé pour n', cas du grand ballon, est égal à 0,000 14723; il en résulte pour n la valeur 0,000 1510. On voit que celle qui a été obtenue par le second mode de calcul (0,000 1681) s'en rapproche beaucoup. La différence peut provenir de ce qu'en réalité, même pour les pressions supérieures à 55^{mm}, l'influence de l'enceinte refroidissante n'est pas absolument négligeable, lorsque ses dimensions deviennent assez petites, par rapport à la valeur de n, comme d'ailleurs par rapport aux valeurs de b et de c qui ont été trouvées en effet différentes.

En fait, puisque les vitesses dues au rayonnement ont pu être déterminées expérimentalement, il est plus ra-

tionnel de s'en servir pour le calcul de n et d'admettre qu'il est sensiblement indépendant de l'enceinte dans le cas des deux ballons de verre employés et pour des pressions supérieures à $0^{m},055$.

Une remarque importante en résulte : c'est qu'il ne faudrait pas se servir des expériences faites dans un petit ballon pour avoir avec certitude les vitesses dues au rayonnement par différence des vitesses totales et de l'effet dû à l'air.

Cette particularité se présente-t-elle aussi pour les grandes enceintes? Il semble que non, car, comme on le verra plus loin, les vitesses dues au rayonnement calculées au moyen des observations dans le grand ballon sont identiques à celles qui ont été observées directement dans le petit ballon.

Il faut encore s'assurer que la formule $V = v + np^c t^b$, où v sont les vitesses observées dans le vide ; $n = 0{,}000\,1681$, $c = 0{,}30$ et $b = 1{,}154$, représente bien les vitesses observées sous les autres pressions. Le Tableau V permet de faire cette vérification :

TABLEAU V.

p. (mm)	Temp.	290°,22.	265°,25.	239°,60.	213°,17.	185°,94.	157°,83.	128°,73.	98°,56.	67°,16.	34°,37.
517 :	calc.	0,2676	0,2316	0,1979	0,1665	0,1361	0,1082	0,0825	0,0572	0,0349	0,0154
	obs..	0,2632	0,2315	0,1975	0,1665	0,1360	0,1081	0,0821	0,0580	0,0359	0,0156
205 :	calc.	0,2332	0,2006	0,1704	0,1425	0,1156	0,0912	0,0691	0,0474	0,0286	0,0125
	obs..	0,2312	0,2010	0,1720	0,1429	0,1160	0,0909	0,0688	0,0478	0,0283	0,0127
55 :	calc.	0,2242	0,1926	0,1631	0,1362	0,1102	0,0867	0,0656	0,0448	0,0269	0,0121
	obs..	0,1964	0,1682	0,1423	0,1172	0,0941	0,0738	0,0585	0,0371	0,0228	0,0113

L'accord est très bon jusqu'à 205^{mm} ; à 55^{mm} il n'a plus lieu, ce qui n'a rien d'étonnant, puisqu'à 50^{mm} la vitesse devient indépendante de la pression.

Avec l'autre valeur de n ($n = 0{,}00024702$) et les vitesses calculées par différence, on retrouverait d'ailleurs une concordance satisfaisante, comme le montre le Tableau ci-dessous relatif à la pression de 205^{mm} :

Tempér.	290°,22.	265°,25.	239°,60.	213°,17.	185°,94.	157°,83.	128°,73.	98°,56.	67°,16.
Calc...	0,23246	0,19937	0,16919	0,14105	0,11478	0,09203	0,06932	0,0486	0,03011
Obs...	0,2316	0,2010	0,1720	0,1429	0,1160	0,0909	0,0688	0,0478	0,0283

Comme il a été déjà dit, le cas où la vitesse est indépendante de la pression sera étudié dans un Chapitre spécial.

L'étude du pouvoir refroidissant de l'air dans les deux ballons de verre a conduit aux mêmes résultats et aux mêmes particularités qu'avaient observés de la Provostaye et Desains dans des enceintes métalliques noircies ; lorsque l'enceinte est suffisamment grande par rapport au corps chaud, ce pouvoir refroidissant est représenté par l'expression $np^c t^b$, où $b = 1,232$, $c = 0,45$ pour des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique. Cette expression représente l'action des courants de convection qui prennent naissance au contact du corps chaud; ces courants dépendent de la nature et de la mobilité du gaz ambiant. Il faut donc se demander, en se limitant au cas de l'air par exemple, si cette formule est encore exacte :

1° Lorsque l'air est à des pressions supérieures à la pression atmosphérique ;

2° Lorsque le corps chaud se refroidit dans une enceinte indéfinie;

3° Enfin lorsque l'air est animé d'un mouvement de translation :

Toutes conditions qui peuvent influer sur les courants de convection.

C. — SPHÈRE MÉTALLIQUE DE 14^{mm},5 DE DIAMÈTRE.

Pouvoir refroidissant de l'air aux pressions inférieures et supérieures à la pression atmosphérique.

M. Witz, dans sa Thèse, avait trouvé que, lorsque la pression de l'air devient supérieure à la pression atmosphérique, la vitesse de refroidissement semble devenir indépendante de la pression, ainsi qu'il ressort de ce Tableau pour un excès de 7°,5 :

Pressions...	792^{mm}	1398^{mm}	1552^{mm}	1620^{mm}	1641^{mm}	2806^{mm}
Vitesses....	1,35	1,21	1,21	1,25	1,23	1,14

Ce résultat était très important et semblait analogue à

celui qui avait été déjà observé lorsque la pression devenait suffisamment faible dans de petites enceintes.

Il était nécessaire de le vérifier à nouveau pour des pressions supérieures et surtout pour des excès de température un peu plus grands, car, pour de petits excès comme $7°,5$, la vitesse varie très peu.

Aussi M. Witz ([1]) reprit la question en déterminant le pouvoir refroidissant de l'air entre 760^{mm} et 6400^{mm}.

L'enceinte est un cylindre de fonte pouvant résister à 10^{atm}. Le corps dont il faut observer le refroidissement est établi à demeure dans l'enceinte; c'est une sorte d'enveloppe thermométrique en fer mince composée d'un godet cylindrique qui traverse le couvercle et va jusqu'au centre de l'enveloppe. Du mercure chaud était versé dans ce godet et un thermomètre plongeait dans ce mercure; on observait son refroidissement.

En opérant avec de l'air comprimé à des pressions variant de 760^{mm} à 6400^{mm} et pour des excès de température de 90°, 75°, 60° et 45°, M. Witz trouva pour les valeurs de c des nombres variables.

Avec un premier thermomètre il obtint :

$p =$	760^{mm}		1520^{mm}		3040^{mm}		6080^{mm}
$c =$		0,65		0,54		0,44	

et avec un second thermomètre plus sensible

p_1....	$p =$	800^{mm}		1200^{mm}		1600^{mm}		2000^{mm}		3200^{mm}		6400^{mm}
$2p_2$....	$c =$		0,61				0,53				0,44	
$3/2p_2$...	$c =$	0,45			0,85				0,54			0,52

Ces résultats ne sont pas très concordants. Ils montreraient d'abord que la vitesse n'est pas indépendante de la pression, comme il semblait le résulter des premières expériences; ensuite, que de 800^{mm} à 1200^{mm}, l'exposant de Dulong et Petit convenait; de 1200^{mm} à 1600^{mm} il y

([1]) Witz, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 208.

avait inflexion dans la courbe représentative et après 1600^{mm} la valeur de c diminuait et tendait à reprendre sa valeur première 0,45.

La valeur de b, exposant de la température, n'avait pas été déterminée.

Dans ce mode opératoire, le corps refroidissant est complexe, puisqu'il est formé du godet cylindrique, de la tige qui est fixée à l'enveloppe refroidissante, du mercure contenu et enfin du thermomètre qui plonge dans ce mercure; les termes de correction seraient très nombreux et peuvent masquer la véritable loi.

Il y a donc lieu de reprendre ces expériences par le dispositif plus simple déjà employé dans les ballons en verre.

L'appareil employé se compose d'une sphère métallique A, noircie intérieurement, de 0^m,145 de diamètre, terminée suivant un même diamètre par deux tubulures de 0^m,03 et 0^m,015 de diamètre et longues de 0^m,15; ces deux tubulures peuvent se fermer par deux disques de métal ou de verre épais et l'on peut faire un vide partiel ou comprimer de l'air sec jusqu'à 6^{atm} environ dans l'intérieur de la sphère.

Celle-ci est entourée d'une seconde sphère A', de 0^m,245, nickelée extérieurement, munie de deux ouvertures qui permettent de remplir l'intervalle de glace râpée ou d'y faire circuler un courant d'eau. Tout le système est porté par un bâti en fonte et mobile autour de ses deux points d'appui.

Le corps chaud se compose de la boule noircie, de 0^m,02 de diamètre, qui a servi pour l'étude du refroidissement dans le ballon de verre de 0^m,83 de diamètre, munie du même couple et pour laquelle les vitesses dues au rayonnement seul ont été déterminées directement. Cette boule est suspendue au centre par les deux fils du couple qui traversent le disque de verre épais B qui ferme la tubulure supérieure. Un fort mastiquage des deux côtés du verre,

autour des fils, empêche tout passage d'air d'un côté ou de l'autre; enfin un petit disque de carton noirci complète la surface supérieure de la sphère.

Pour faire une détermination, on chauffait la boule noircie à feu nu avec une lampe à alcool dont la flamme ne touchait pas ou presque pas la boule et n'y déposait pas de noir de fumée; quand la température était voisine de 400°, on introduisait vivement la boule dans l'intérieur, on fixait fortement le disque B et l'on faisait le vide partiel ou l'on envoyait de l'air sec préalablement comprimé dans un réservoir en tôle. On n'observait le refroidissement qu'à partir de 300°, de façon que le régime normal fût bien atteint.

Les pressions inférieures à la pression atmosphérique étaient mesurées au moyen d'un manomètre à mercure; les pressions supérieures à l'atmosphère avec un manomètre métallique préalablement étalonné, l'emplacement ne permettant pas l'emploi d'un manomètre à air libre suffisant pour les pressions élevées.

Six déterminations ont été faites sous des pressions différentes : 56^{mm}, 402^{mm}, 776^{mm}, 1546^{mm}, 3138^{mm} et 4480^{mm}, limite supérieure que pouvait supporter la sphère et pour des excès de température de 300° à 0°.

Les vitesses observées sont inscrites dans le Tableau VI.

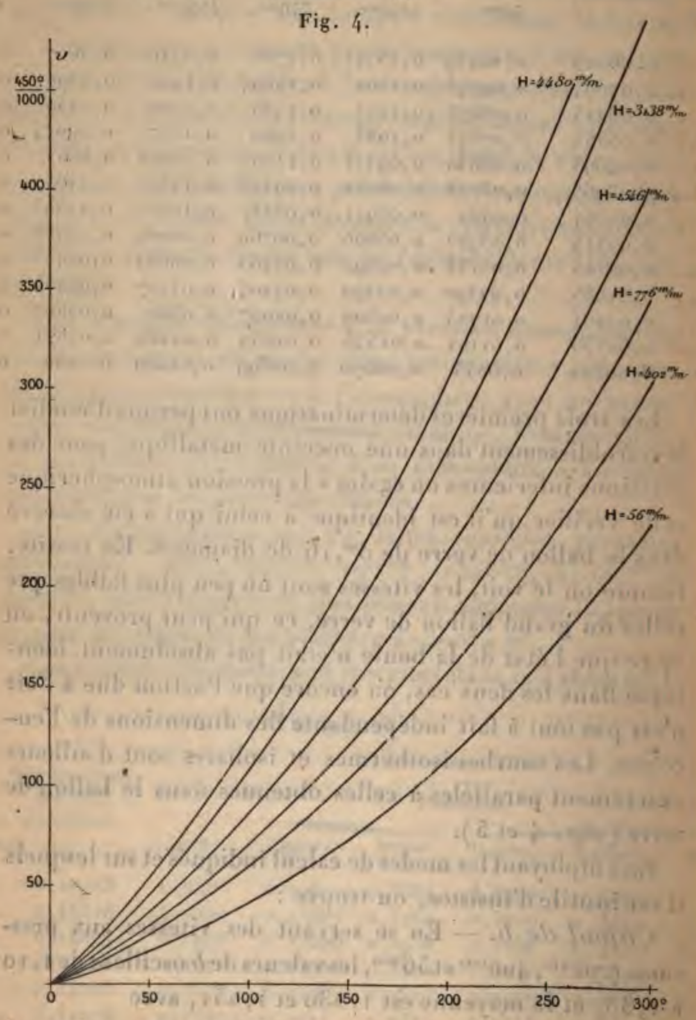
TABLEAU VI.

Températures.	Vitesses dues au vide calculées.	Vitesses totales. — Pressions.					
		56^{mm}.	402^{mm}.	776^{mm}.	1546^{mm}.	3138^{mm}.	4480^{mm}.
302°,47..	0,17183	0,228	0,296	0,3364	0,3940	0,4805	»
290,22..	0,16316	0,2101	0,27687	0,3160	0,3700	0,4514	»
277,82..	0,14894	0,1928	0,25006	0,2938	0,3458	0,4210	0,4720
265,25..	0,13518	0,1776	0,23718	0,2720	0,3211	0,3949	0,4420
252,50..	0,12226	0,1622	0,2190	0,2514	0,2979	0,3658	0,4120
239,60..	0,11076	0,14879	0,2011	0,2315	0,2755	0,3399	0,3851
226,47..	0,10063	0,1358	0,1846	0,21323	0,2543	0,3138	0,3559
213,17..	0,08997	0,12214	0,1681	0,1945	0,2338	0,2873	0,3261

Calcul de c. — Si c est bien égal à $0,45$, on doit avoir pour un même isotherme

$$(1)\qquad \frac{V_1 - V_2}{V_1 - V_3} = \frac{0,776^{0,45} - 0,056^{0,45}}{0,776^{0,45} - 0,402^{0,45}} = 2,708;$$

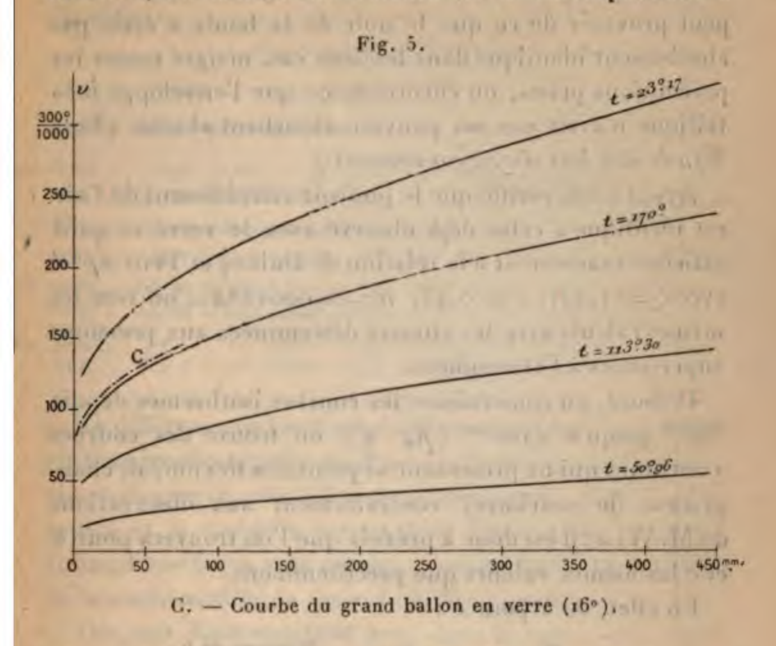
Fig. 4.



les valeurs du premier membre oscillent autour de ce nombre et la moyenne est $2,733$.

Calcul de n. — Au moyen des vitesses observées à 776^{mm} et 56^{mm}, on calcule les valeurs de n correspondant à

Fig. 5.



C. — Courbe du grand ballon en verre (16°).

chaque isotherme en prenant $c = 0,45$ et $b = 1,231$; ces valeurs varient très peu, de 0,0001564 à 0,0001599 et leur moyenne est $n = 0,00015842$. On a vu que, comparé à la valeur de n de la boule du ballon de verre de $0^{m},16$, ($n = 0,00014723$), le rapport de ces deux nombres doit être l'inverse de celui des diamètres des boules : $\frac{20,5}{20} = 1,02$; or ce rapport est $\frac{15842}{14723} = 1,07$ qui ne diffère que très peu du chiffre précédent.

Enfin, les valeurs de n, b et c étant trouvées, en retranchant des vitesses totales observées à la pression 776^{mm} l'action due à l'air, on a les vitesses qui seraient dues au rayonnement. Ces valeurs sont inscrites dans la deuxième colonne du Tableau VI. Elles sont plus petites *que celles qui ont été* observées directement avec la même

boule ce qui explique que les vitesses totales sont également un peu plus faibles que dans le grand ballon. Ceci peut provenir de ce que le noir de la boule n'était pas absolument identique dans les deux cas, malgré toutes les précautions prises, ou encore de ce que l'enveloppe métallique n'avait pas un pouvoir absorbant absolu. (Voir *Étude des lois du rayonnement*.)

Ayant ainsi vérifié que le pouvoir refroidissant de l'air est identique à celui déjà observé avec le verre et qu'il satisfait exactement à la relation de Dulong et Petit $np^c t^b$ avec $b = 1,231$, $c = 0,45$, $n = 0,00015842$, on fera les mêmes calculs avec les vitesses déterminées aux pressions supérieures à l'atmosphère.

D'abord, en construisant les courbes isothermes depuis 56^{mm} jusqu'à 4480^{mm} (*fig.* 4), on trouve des courbes continues qui ne présentent ni point d'inflexion, ni changement de courbure, contrairement aux observations de M. Witz; il est donc à prévoir que l'on trouvera pour b et c les mêmes valeurs que précédemment.

En effet, on a pour b :

p_1.	p_2.	Moyenne de b.
mm	mm	
1546	776	1,232
3138	776	1,220
4480	776	1,228

De même pour la valeur c :

p_1.	p_2.	p_3.	Moyenne des rapports relatifs aux vitesses.	Rapports relatifs aux pressions.
mm	mm	mm		
1546	402	776	1,689	1,704
3138	796	1546	1,702	1,713
4480	1546	3138	2,532	2,554

Le calcul direct de c donne encore des nombres qui oscillent autour de 0,45 :

0,514 0,462 0,483 0,512 0,453 0,470.

Enfin, le Tableau suivant permet de comparer les vitesses directement observées et celles calculées par la formule

$$V = v + 0,00015842 p^{0,45} t^{1,231}.$$

TABLEAU VII.

.	Températ.	290°,22.	265°,28.	239°,60.	213°,17.	185°,94.	157°,83.	128°,73.	98°,56.	67°,16.	34°,37.
02 :	calc..	0,2765	0,2367	0,2003	0,1675	0,1361	0,1074	0,0813	0,0571	0,0355	0,0157
	obs..	0,2768	0,2371	0,2011	0,1681	0,1362	0,1080	0,0813	0,0576	0,0359	0,0155
546 :	calc..	0,3715	0,3217	0,2754	0,2325	0,1910	0,1522	0,1162	0,0822	0,0512	0,0226
	obs..	0,3700	0,3211	0,2755	0,2338	0,1919	0,1537	0,1172	0,0828	0,0511	0,0228
38 :	calc..	0,4497	0,3917	0,3371	0,2862	0,2362	0,1891	0,1449	0,1029	0,0641	0,0282
	obs..	0,4514	0,3949	0,3399	0,2873	0,2390	0,1907	0,1462	0,1048	0,0648	0,0287
80 :	calc..	»	»	0,3763	0,3198	0,2647	0,2126	0,1631	0,1160	0,0722	0,0330
	obs..	»	»	0,385	0,3261	0,2688	0,216	0,165	0,1174	0,0732	0,0341

La différence ne porte généralement que sur le troisième chiffre significatif; elle est donc négligeable, car aux pressions élevées le refroidissement devient de plus en plus rapide et la moindre erreur dans l'évaluation du temps influe d'une façon très notable; une erreur d'un dixième de seconde modifie le second chiffre significatif.

On peut donc conclure que, dans le cas de ces expériences, pour des excès de température de 300° à 0°, le pouvoir refroidissant de l'air depuis 50^{mm} jusqu'à 4480^{mm} (6^{atm} environ) est encore représenté par la formule $np^c t^b$, où c et b ont les mêmes valeurs que celles qui ont été trouvées par Dulong et Petit pour les pressions inférieures à la pression atmosphérique $b = 1,23$ et $c = 0,45$.

D. — EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE.

La boule de cuivre (20^{mm} de diamètre) était placée au centre de la grande salle où se faisaient les déterminations. Cette salle est exposée au nord; elle ne reçoit les rayons du soleil qu'en été pendant quelques heures de l'après-midi, de plus il n'y a pas été fait de feu de tout l'hiver; sa température a toujours été comprise entre 4°

et 5° pendant le cours de ces expériences; la seconde soudure était placée également à l'air libre, le plus loin possible de la boule et au-dessous d'elle pour ne pas être influencée par les courants de convection.

La boule était chauffée au moyen d'une lampe à alcool jusqu'à 400°, la salle était bien close, de façon à n'avoir aucun courant d'air et je n'observais le refroidissement qu'à partir de 300°; j'étais installé devant la lunette avant que l'on commençât de chauffer et j'observais la plus stricte immobilité.

Trois déterminations faites dans la même matinée, sous la même pression, ont été trouvées identiques; les valeurs obtenues sont indiquées ci-dessous. D'autres déterminations ont été faites à des jours différents, elles ont toujours été du même ordre, mais on ne peut s'en servir pour étudier l'influence de la pression, la variation étant beaucoup trop faible.

Tableau VIII.

$H = 765^{mm},5$, t de la salle $= 5°$.

Température.	Vitesses observées.	Vitesses calculées.
290°,22	0,3058	»
277,82	0,2853	0,2821
265,25	0,2652	»
252,50	0,2456	0,2420
239,60	0,2269	»
226,47	0,2081	0,2041
199,65	0,1709	0,1672
172,00	0,1352	0,1332
143,4	0,1029	0,1014
113,80	0,0732	0,0703
83,02	0,0454	0,0426
50,96	0,0204	0,0184

On ne peut pas calculer la valeur de l'exposant de la pression, mais, en se servant des vitesses dues au rayonnement déterminées directement avec cette même boule, on peut calculer celle de l'exposant b de la température

(les vitesses dues au rayonnement sont considérées comme indépendantes des dimensions de l'enceinte refroidissante).

En effet, soient v cette vitesse et V la vitesse totale; si l'expression due à l'air a encore la même forme $np^c t^b$, on aura pour deux vitesses aux températures t et t' sous la même pression

$$V = v + np^c t^b, \qquad V' = v' + np^c t'^b,$$

$$\frac{V - v}{V' - v'} = \left(\frac{t}{t'}\right)^b,$$

d'où l'on déduira la valeur de b.

Opérant ainsi, on trouve des nombres qui oscillent de 1,10 à 1,36 et dont la moyenne est de 1,24, valeur que l'on peut considérer comme identique à celle déjà trouvée.

Puisque la valeur de b n'a pas varié, on peut supposer qu'il en est de même pour c et pour n; par suite, en ajoutant aux vitesses observées directement dans le vide celles qui sont dues à l'air, données par la même expression que dans le cas des expériences précédentes (enceinte métallique), c'est-à-dire par $0,000\,15842\,p^{0,45}t^{1,23}$, on doit retrouver les vitesses qui ont été observées.

Ces vitesses ainsi calculées sont inscrites dans la troisième colonne du Tableau VIII; on ne pouvait espérer un accord plus satisfaisant.

La formule $np^c t^b$ avec $c = 0,45$, $b = 1,23$ représente donc encore l'action refroidissante de l'air sur une boule qui se refroidit dans une enceinte indéfinie.

Ce résultat peut avoir quelque importance au point de vue de certaines formules employées en calorimétrie et pourra faire l'objet de recherches ultérieures.

Il confirme, d'ailleurs, les résultats théoriques auxquels est arrivé M. Boussinesq [1] dans son Traité sur la *Théorie analytique de la chaleur*.

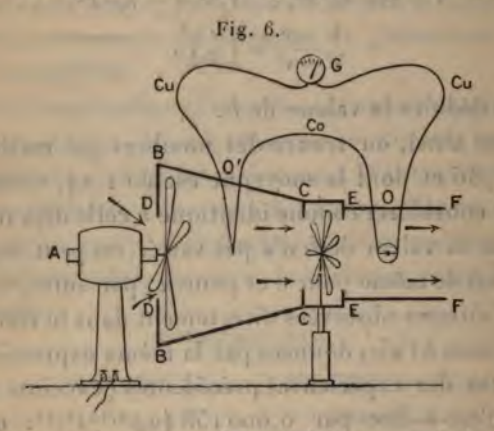
---

(1) BOUSSINESQ, *Théorie analytique de la chaleur*, t. II, p. 190 (*sous presse*).

E. — Expériences dans l'air animé d'un mouvement de translation.

Un ventilateur électrique A (*fig.* 6), actionné par une canalisation à 110 volts, est enfermé dans un entonnoir en fer-blanc DBC au moyen de lames BD; lorsque le courant passe, l'air est mis en mouvement, il est aspiré par l'intervalle DD et ne peut s'échapper que par la partie CC. En CC

Fig. 6.



se trouve un anémomètre CE préalablement étalonné avec soin. Cet anémomètre porte à la partie inférieure un petit cadran gradué, avec une petite aiguille que l'on peut arrêter ou mettre en mouvement à volonté, de sorte que l'on peut mesurer la vitesse de l'air à tout instant. Il est terminé par un tube EF cylindrique de 10^{cm} de long et de 10^{cm} de diamètre. Deux ouvertures sont pratiquées en O et O', de telle sorte que l'on peut suspendre la boule chaude au centre du tube et l'autre soudure au milieu de l'entonnoir.

Le chauffage et le mode opératoire sont les mêmes que dans les expériences précédentes.

Le refroidissement a été observé pour des excès de température de 300° à 0° lorsque l'air est calme, puis lorsque le ventilateur est en mouvement; au moyen de résistances

on a pu faire varier la vitesse du vent; pendant tout le temps d'une détermination, la vitesse est demeurée constante.

Trois déterminations ont pu être faites pour des vitesses de l'air de $3^m,05$, $4^m,40$ et 6^m à la température de 5°; les résultats obtenus sont inscrits dans le Tableau IX.

TABLEAU IX.

Excès de température.	Vitesses de refroidissement.			
	Air calme H = 760.	Vitesse du vent. $3^m,05$.	$4^m,40$.	6^m.
290°,22	0,3180	0,4418	0,5012	0,5524
277,82	0,2978	0,4159	0,4739	0,5198
265,25	0,2773	0,3911	0,4461	0,4899
252,50	0,2584	0,3665	0,4182	0,4572
239,60	0,2385	0,34208	0,3920	0,4281
226,47	0,2202	0,32015	0,3653	0,3986
213,17	0,2001	0,29756	0,3396	0,3711
199,65	0,1837	0,27304	0,31580	0,3422
185,94	0,1651	0,25161	0,2909	0,3151
172,00	0,1478	0,2299	0,2651	0,2891
157,83	0,1318	0,20827	0,2409	0,2621
143,40	0,1143	0,18757	0,21654	0,2376
128,73	0,0999	0,1670	0,1924	0,2106
113,80	0,0853	0,14631	0,16963	0,1841
98,56	0,0702	0,12560	0,14593	0,1574
83,02	0,0562	0,10403	0,12228	0,1309
67,16	0,0431	0,08374	0,09801	0,1040
50,96	0,0302	0,0631	0,07383	0,0780
34,37	0,0186	0,0420	0,05050	0,0520
17,40	0,0088	0,0210	0,0255	0,0261

Il fallait se demander, au préalable, si l'air en mouvement n'agirait pas d'une façon différente sur les deux soudures lorsqu'elles sont toutes deux à la température ambiante; pour cela, une expérience a été faite; on donnait au ventilateur sa vitesse maxima et l'on observait au galvanomètre; celui-ci n'a accusé aucune variation de tem-

pérature appréciable après un quart d'heure de marche. Donc, la force vive de l'air qui vient heurter la boule ne produit aucun échauffement appréciable et ne peut influer sur la loi du refroidissement pendant le cours de ces expériences qui sont très rapides; celle qui correspond à la plus grande vitesse n'a duré que 22 minutes. On avait soin, d'ailleurs, de faire ces expériences le matin dans la grande salle, de sorte que tout le système, soudures, boule et air ambiant étaient bien à la même température.

Pour dégager les lois du phénomène, j'ai cherché la valeur de l'exposant b de la température en opérant comme dans le cas de l'enceinte indéfinie, c'est-à-dire en utilisant les vitesses dues au rayonnement calculées directement avec cette boule.

En effet, si le pouvoir refroidissant de l'air peut s'écrire, en appelant u la vitesse de l'air, $f(u)t^b$, on aura, pour une même valeur de u et pour deux températures différentes t et t',

$$V = v + f(u)^b, \qquad V' = v' + f(u)t'^b;$$

par suite

$$\left(\frac{t}{t'}\right)^b = \frac{V - v}{V' - v'},$$

équation qui permet de calculer b.

On trouve ainsi pour b des nombres qui oscillent autour de 1 et cela pour les trois vitesses, comme l'indiquent les nombres ci-dessous :

u.							Moyenne.
3,05 m	$b =$ 0,969	0,958	1,003	1,004	0,987	0,995	0,975
4,4	$b =$ 0,958	1,001	1,028	0,9815	0,993	0,995	0,975
6	$b =$ 1,064	1,043	1,027	0,9905	0,991	1,0208	1,020

Les valeurs de b ont varié de 0,958 à 1,064 et la moyenne totale est 0,99.

La formule de Dulong et Petit ne s'applique donc plus dans ce cas et le pouvoir refroidissant de l'air est simple-

ment proportionnel à l'excès de la température. Ce résultat concorde avec les conclusions théoriques auxquelles est arrivé M. Boussinesq ([1]) dans son étude mathématique du pouvoir refroidissant d'un courant gazeux. Il trouve, en effet, que le « pouvoir refroidissant varie proportionnellement à l'excès de la température et suivant une loi complexe de la vitesse du vent ».

Toutefois, en étudiant le cas d'une lame mince, limitée d'un côté par un bord, indéfinie suivant les autres sens et parallèle au courant, soumise à l'action d'un courant gazeux perpendiculaire au bord et au plan du disque, M. Boussinesq est arrivé à une formule simple pour la vitesse de refroidissement. Si u est la vitesse du vent, t l'excès de température, on a, pour la vitesse V,

$$V = Kt\sqrt{u},$$

où K est constante.

Sur les indications de M. Boussinesq, j'ai cherché si cette formule ne s'appliquerait pas aux expériences précédentes; on voit, en effet, que le courant d'air ne refroidit sensiblement que par la couche tangente à la sphère, on est donc à peu près dans le même cas que celui d'un disque tangent au courant.

Pour vérifier cette formule il suffisait de calculer les valeurs de K correspondant aux différents excès et différentes vitesses u et voir si elles étaient constantes.

Soit v la vitesse due au rayonnement; on aura, pour la vitesse totale,

$$V = v + Kt\sqrt{u},$$

d'où

$$K = \frac{V - v}{t\sqrt{u}}.$$

Le calcul montre effectivement que K est sensiblement

([1]) BOUSSINESQ, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 257.

constant. Voici quelques valeurs obtenues pour $K.10^7$:

u.											Moy.
m 3,05	5491	5518	5531	5523	5527	5571	5728	5662	5712	5529	5600
4,40	5547	5583	5593	5577	5646	5755	5655	5741	5566	5581	5651
6	5471	5455	5403	5355	5381	5426	5399	5379	5420	5420	5406

La moyenne de K pour la grande vitesse, 6m, est un peu plus faible que les deux autres; la moyenne de toutes les valeurs $K = 0,0005552$.

En prenant cette valeur et calculant le terme $Kt\sqrt{u}$, auquel on ajoutera la valeur v correspondante, on doit retrouver les vitesses observées si la formule convient bien.

Le Tableau ci-dessous donne quelques vitesses ainsi calculées et celles directement observées, et montre que les différences ne portent que sur le troisième chiffre significatif.

TABLEAU X.

u.	Températ.	290°,22.	265°,25.	239°,60.	213°,17.	185°,94.	157°,83.	128°,73.	98°,56.	67°,16.	34°,37.
3m,05 :	calc..	0,4449	0,3927	0,3433	0,2970	0,2510	0,2034	0,1645	0,1227	0,08192	0,0408
	obs..	0,4418	0,3911	0,3421	0,2975	0,2516	0,2083	0,1670	0,1256	0,0838	0,0420
4m,40 :	calc..	0,5015	0,4444	0,3900	0,3383	0,2872	0,2342	0,1896	0,1419	0,0950	0,0475
	obs..	0,5012	0,4461	0,3920	0,3396	0,2909	0,2409	0,1924	0,1459	0,0980	0,0505
6m :	calc..	0,5582	0,4952	0,4368	0,3800	0,3235	0,2650	0,2148	0,1612	0,1081	0,0542
	obs..	0,5524	0,4899	0,4281	0,3711	0,3155	0,2621	0,2106	0,1578	0,1040	0,0520

Ainsi, dans le cas d'une sphère qui se refroidit dans un courant d'air animé d'un mouvement de translation, la formule de Dulong et Petit n'est plus applicable avec $b = 1,232$ et celle de M. Boussinesq, $Kt\sqrt{u}$, convient, au contraire, pour le cas des vitesses u employées.

Une question cependant se pose. Pour la plus grande vitesse que j'ai pu obtenir, 6m à la seconde, la moyenne de K est déjà plus faible que pour des vitesses moindres; il aurait été intéressant d'opérer avec des vitesses encore plus grandes pour voir si K restait sensiblement constant

ou serait allé, au contraire, en décroissant. Le raisonnement indique, en effet, que si la vitesse devient de plus en plus rapide, la vitesse de refroidissement pourrait ne pas toujours aller en augmentant et tendrait vers une limite; d'autre part, la force vive de l'air qui heurterait la moitié de la surface sphérique finirait par ne plus être négligeable et produire une certaine élévation de température qui pourrait même devenir très grande (cas des vitesses astronomiques, il est vrai), de sorte que, après un refroidissement de plus en plus long, le système finirait par s'échauffer.

La formule $Kt\sqrt{u}$ ne s'applique qu'au cas où l'air est en mouvement; pour l'air calme, c'est-à-dire pour $u = 0$, elle ne signifie plus rien, car elle donne $v = 0$.

J'ai essayé de chercher une formule telle que, pour $u = 0$, on retrouve la formule de Dulong et Petit de la façon suivante; mais, comme on le verra, cette formule n'est pas simple.

Soient V_1 la vitesse à l'air calme qui a été observée et V_2 celle sous une vitesse u et pour la même température t : on peut toujours poser, d'une manière générale,

$$V_2 = V_1 + f(u)t^{\varphi(u)};$$

on calculera $\varphi(u)$ comme il a été fait pour b; on aura, en effet, pour une même vitesse u et pour deux températures t et t',

$$\frac{V_2 - V_1}{V'_2 - V'_1} = \left(\frac{t}{t'}\right)^{\varphi(u)};$$

on trouve ainsi pour $\varphi(u)$ un nombre constant pour une même valeur de u, mais variable avec elle :

Pour $u = 3^{m},05$	Moyenne de $\varphi(u) = 0,762$
» $u = 4,40$	» $\varphi(u) = 0,824$
» $u = 6$	» $\varphi(u) = 0,912$

On peut poser

$$\varphi(u) = 0{,}610 + 0{,}05\,u = \frac{b}{2} + 0{,}05\,u.$$

Les valeurs de $f(u)$ se calculeront alors facilement par la formule

$$f(u) = \frac{V_2 - V_1}{t\varphi(u)};$$

elles sont encore sensiblement constantes pour une même valeur de u, mais variables avec elle :

Pour $u = 3^{m},05$	Moyenne de $f(u) = 0{,}001632$
» $u = 4{,}40$	» $f(u) = 0{,}001649$
» $u = 6$	» $f(u) = 0{,}001330$

Cette fonction $f(u)$, qui doit être nulle pour $u = 0$, n'est pas simple; on peut l'assimiler à une parabole $(au + bu^2)$, quoique déjà, pour la plus grande vitesse, la courbe se relève.

F. — Cas où la vitesse est indépendante de la pression. Considérations générales.

De la Provostaye et Desains, les premiers, observèrent que, lorsqu'on étudie le refroidissement dans une enceinte de dimensions suffisamment petites, il arrive un moment où la vitesse devient indépendante de la pression entre deux valeurs limites qui dépendent de la grandeur de l'enceinte et de la capacité calorifique du corps qui se refroidit.

Ils signalèrent le fait sans chercher à l'expliquer. Depuis, un certain nombre d'hypothèses ont été faites; je vais les résumer rapidement.

Un grand nombre de physiciens admettent que la diminution de grandeur de l'enceinte empêche les courants de convection de se produire lorsque la pression est

assez faible et le refroidissement n'est alors dû qu'à la conductibilité propre du gaz, ce qui permet de la mesurer.

C'est Clausius qui, le premier, a expliqué le mécanisme de la conductibilité des gaz et exposé une théorie qui est reproduite dans un article de M. Violle (¹) en y introduisant les simplifications dues à M. Von Lang (²). D'après cette théorie, la conductibilité K d'un gaz serait indépendante de sa pression et proportionnelle à la racine carrée de sa température absolue; elle serait reliée au coefficient de frottement intérieur η du gaz par la relation

$$K = \frac{3}{2} c\eta,$$

c étant sa chaleur spécifique sous volume constant. Admettons que η est déterminé par des expériences suffisamment précises, on trouve ainsi pour la conductibilité à o (glace) $K_{T_0} = 0{,}0000480$ et la conductibilité à la température absolue T serait donnée par

$$\frac{K_T}{\sqrt{T}} = \frac{K_0}{\sqrt{T_0}}.$$

Maxwell, ayant trouvé expérimentalement que le coefficient de frottement intérieur de l'air variait proportionnellement à la température absolue, fit une nouvelle théorie des gaz pour la mettre en harmonie avec ses expériences; la valeur pour K_{T_0} serait un peu plus grande que celle de Clausius, on aurait :

$$K_{T_0} = 0{,}0000550 \quad \text{et} \quad \frac{K_T}{T} = \frac{K_{T_0}}{T_0}.$$

C'est l'expérience qui doit indiquer quelle est celle de ces théories qui est vérifiée, mais jusqu'à maintenant

---

(¹) VIOLLE, *Journal de Physique*, 1re série, t. VI, p. 176.

(²) VON LANG, *Einleitung in die theoretische Physik*, p. 529. — *Voir* aussi JAMIN et BOUTY, *Physique*, t. II, p. 384*.

toutes les expériences qui ont été faites n'ont rien pu décider, comme on le verra. Il faut dire aussi que les valeurs à mesurer sont très faibles de l'ordre de 10^{-5}, et que par suite la moindre variation influe fortement sur les résultats.

Les expériences basées sur ces considérations théoriques pour déterminer la conductibilité des gaz sont très nombreuses.

M. Stéfan [1] emploie un thermomètre à double enveloppe de cuivre ou de laiton dans laquelle se trouve le gaz qui est chauffé par l'intérieur et refroidi par l'extérieur. Il trouve ainsi pour le pouvoir conducteur absolu de l'air 0,000056 (en unités C.G.S.) : c'est la quantité de chaleur qui passe en 1 seconde à travers 1^{cm^2} de la section d'un mur gazeux indéfini de 1^{cm} d'épaisseur dont les deux faces sont maintenues à des différences de température égales à 1°.

Ce nombre se rapproche de celui de Maxwell, mais il faut remarquer cependant que Stéfan n'a pas déterminé la valeur due au rayonnement, de sorte que ce nombre est trop fort.

MM. Kundt et Varburg [2] observent également le refroidissement d'un thermomètre placé dans le gaz enfermé dans une enceinte entourée de glace fondante; en diminuant la pression du gaz, ils trouvent pour l'air une vitesse de refroidissement constante entre 150^{mm} et 1^{mm}. Ayant mesuré cette vitesse, ils font le vide au moyen d'une trompe à mercure et déterminent la valeur due au rayonnement direct. Ils trouvent ainsi pour K_{T_0} : 0,0000480 (toutefois, ils ne donnent cette valeur que comme approximative, n'ayant pas mesuré avec précision la capacité calorifique de leur thermomètre).

---

(1) Stéfan, *Comptes rendus, Académie de Vienne*, 1872; *Journal de Physique*, 1re série, t. II, p. 148.

(2) Kundt et Varburg, *Ann. de Pogg.*, t. CLV et CLVI; *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 118.

M. Vinkelmann ([1]) trouve, par le refroidissement d'un thermomètre, 0,0000520 et indique le coefficient de température de la conductibilité; il donne la formule

$$K = K_0(1 + 0{,}00277t).$$

Ce résultat est intermédiaire entre les deux valeurs théoriques de Maxwell et de Clausius.

Il reprend ses expériences en 1886 ([2]), puis en 1891 ([3]), en employant un dispositif analogue à celui de M. Christiansen, et trouve pour le coefficient de température des nombres plus petits; en 1886, il donne 0,00206 et en 1891, 0,00190; mais la valeur de K_{T_0} est plus grande que la première, elle est égale à 0,0000555.

M. Eichorn ([4]) trouve, par la méthode de Christiansen, pour le coefficient de température, 0,00199.

M. Christiansen ([5]), en employant une méthode basée sur l'observation des températures stationnaires qui lui a servi à la comparaison des conductibilités des corps mauvais conducteurs, a pu déterminer le coefficient de température de la conductibilité de l'air. L'appareil consiste en trois plaques de cuivre horizontales également espacées, entre lesquelles on met le corps à étudier. La plaque supérieure est chauffée, l'inférieure est maintenue à température constante par des courants d'eau chaude ou froide; des thermomètres horizontaux placés près des surfaces des plaques de cuivre permettent d'avoir la température moyenne au centre de chacune des plaques. Cette méthode a donné pour le coefficient de température de l'air 0,00150, nombre le plus faible de ceux trouvés jusqu'à maintenant.

([1]) Vinkelmann, *Pogg. Annal.*, t. CLVI, p. 514 et t. CLIX, p. 177.
([2]) Vinkelmann, *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 535.
([3]) Vinkelmann, *Journal de Physique*, 3e série, t. I, p. 344; *Wied. Ann.*, t. XLIV.
([4]) Eichorn, *Wied. Ann.*, t. XL, p. 697; *Journal de Physique*, 2e série, t. X, p. 524.
([5]) Christiansen, *Ann. der Physik.*, t. XIV, p. 23; *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 235.

M. Schleiermacher (¹), par l'échauffement, au moyen d'un courant électrique, d'un fil de platine placé à l'intérieur d'un tube horizontal plongé dans un bain d'eau à température constante, trouve $K_{T_0} = 0,0000562$. Mais il n'a pas déterminé la convection par l'expérience (il n'est pas dans le cas où la vitesse est indépendante de la pression), il la calcule au moyen de certaines considérations théoriques.

M. Muller (²), en reprenant la méthode de Vinkelmann, puis celle de Kundt et Varburg, trouve $K_{T_0} = 0,00005572$, et M. Grätz (³) 0,00004844.

Enfin, M. Eckerlein (⁴) étudie le refroidissement d'un thermomètre dans un bain d'air liquide; il emploie comme liquide du thermomètre de l'éther de pétrole, qui ne se solidifie pas à ces basses températures. Pour éliminer la valeur du rayonnement, il admet que la loi de Stéfan est vraie et remarque que son importance relative sera d'autant plus faible que l'on opérera à une température plus basse.

Le thermomètre est placé successivement dans deux enceintes sphériques de rayons différents, et l'on observe son refroidissement dans chacune d'elles; la valeur du rayonnement restant la même dans les deux cas et connaissant la capacité calorifique du réservoir du thermomètre, on peut calculer la conductibilité. M. Eckerlein trouve ainsi $K_{T_0} = 0,00004677$ et pour coefficient de température 0,00362; la valeur K_{T_0} est la plus faible qui ait été trouvée et, au contraire, celle du coefficient de température est la plus forte et satisfait à la théorie de Maxwell. Dans ces expériences, la température peut n'être pas connue avec assez d'exactitude; de plus, il faut introduire un certain

---

(¹) SCHLEIERMACHER, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VIII, p. 440.
(²) MULLER, *Wied. Ann.*, t. LX, nᵒ 1, 1897, p. 82.
(³) GRATZ, *Wied. Ann.*, t. XI, p. 713.
(⁴) ECKERLEIN, *Drude's Annalen der Physik.*, t. III, nᵒ 9, p. 120.

nombre de corrections relatives à la part du rayonnement et à l'influence de la tige du thermomètre; enfin, rien n'indique que les rayons de deux sphères soient tels que l'on soit dans le cas de l'indépendance de la vitesse en fonction de la pression.

En résumé, les valeurs trouvées pour K_{T_0} sont voisines de 0,0000480 (Clausius) et de 0,000055 (Maxwell); quant au coefficient de température, sauf dans le cas des expériences de M. Eckerlein, où il est égal à 0,00362, c'est-à-dire conforme à la théorie de Maxwell, il a toujours été trouvé plus petit que ce nombre et, en refaisant ces expériences, M. Vinkelmann a été amené à lui donner des valeurs de plus en plus petites : 0,00277, 0,00206 et 0,00190. M. Christiansen trouve 0,00150. Ces nombres tendent de plus en plus à la vérification de la formule de Clausius, plutôt qu'à celle de Maxwell.

En admettant cette hypothèse de la conductibilité propre du gaz, les expériences faites avec le petit ballon en verre de $8^{cm},3$ de diamètre ayant donné une vitesse indépendante de la pression (entre 50^{mm} et 3^{mm}) permettent de déterminer cette conductibilité. Si, en effet, de la vitesse totale observée dans ce cas on retranche celle due au rayonnement et qui a été déterminée directement dans le même ballon, la différence représente la vitesse due à la conductibilité seule de l'air.

Pour déterminer cette conductibilité, on peut faire le raisonnement suivant [1] :

Soient t la température de la boule, S sa surface, P son poids, C sa chaleur spécifique, e l'épaisseur du mur gazeux, K le coefficient de conductibilité de la couche gazeuse défini comme il a été dit plus haut, V_1 la vitesse totale observée, V_2 celle due au rayonnement.

Pendant un temps très petit $d\theta$, la quantité de chaleur

---

[1] *Voir* JAMIN et BOUTY, *Physique*, t. II, 2ᵉ fascicule, p. 382*.

qui passe à travers le mur gazeux est, en admettant que pour un temps très court elle soit proportionnelle à la température, $KS \frac{t}{e} d\theta$; cette quantité de chaleur est égale à celle qui est perdue par la boule, c'est-à-dire à — PC dt si sa température a baissé de dt. On a donc pour K

$$K = \frac{PCe}{St} \times \frac{-dt}{d\theta} = \frac{PCe}{St}(V_1 - V_2) = \frac{M}{t}(V_1 - V_2).$$

Dans le cas de ces expériences, on a :

$P = 38^{g},539$, $C = 0,0968$, $S = 12^{cm^2},566\frac{1}{4}$.

Diamètre du ballon...... $8^{cm},3$ }
Diamètre de la boule.... 2^{cm} } $e = \frac{6,3}{2} = 3^{cm},15$,

et par suite $M = 0,935$.

On trouve ainsi pour K des valeurs qui sont inscrites dans la quatrième colonne du Tableau XI; en construisant une courbe dont les abscisses sont les températures et les ordonnées les conductibilités correspondantes, on obtient pour l'ordonnée à l'origine, c'est-à-dire pour la conductibilité à 0 (glace), $K_{T_0} = 0,0000479$ (nombre de Clausius). Cette courbe est un arc de parabole qui se confond presque avec une droite dont le coefficient angulaire est 0,00130, de sorte que si l'on pose $Kt = K_0(1 + \gamma t)$ on a $\gamma = 0,00130$.

Cette valeur de γ est plus faible que toutes celles qui ont été obtenues et indique que c'est la formule de Clausius qui serait mieux vérifiée que celle de Maxwell.

Comme vérification, on doit avoir

$$\frac{T_T}{\sqrt{T}} = \frac{K_0}{\sqrt{T_0}} = A,$$

A étant une constante. Ces valeurs de A sont inscrites dans la dernière colonne du Tableau XI; on voit qu'elles sont en effet bien constantes.

TABLEAU XI.

T.	V_1.	V_2.	$K_T \times 10^8$.	$\frac{K_T}{\sqrt{T}} \times 10^8 = A \times 10^8$.
563,22	0,1940	0,1736	6272	276,9
550,82	0,1790	0,1598	6461	275,4
538,25	0,1650	0,1469	6382	275,0
525,50	0,1518	0,1348	6296	274,6
512,60	0,1386	0,1226	6241	276,1
486,17	0,1146	0,1008	6050	274,4
472,65	0,1030	0,0903	5950	273,7
445,00	0,0810	0,0705	5710	270,7
416,40	0,0620	0,0531	5610	274,9
386,80	0,0446	0,0379	5500	279,7
356,02	0,0287	0,0240	5290	280,4
323,95	0,0150	0,0122	5140	285,6

L'avantage de la méthode employée est d'abord l'évaluation exacte de la température et ensuite la forme sphérique du corps chaud dont on peut avoir le poids et la capacité calorifique avec toute l'exactitude voulue et qui réalise le cas idéal d'une sphère placée au centre d'une enceinte. Par l'emploi d'un thermomètre à mercure, il y a toujours quelque incertitude dans l'évaluation de la capacité calorifique, à cause de l'influence de la tige et de la quantité de liquide constamment variable qui participe au refroidissement.

Ainsi, en admettant l'hypothèse de la conductibilité propre des gaz, ces expériences donnent, pour la conductibilité de l'air sec à 0°C., $K_{T_0} = 0,0000479$, et de 0° à 300° elle croît proportionnellement à la racine carrée de la température absolue. Ces deux résultats vérifient complètement la théorie de Clausius.

Mais, pour d'autres physiciens, les courants de convection ne cessent jamais de se produire et la constance du refroidissement serait due à une autre cause qu'à la conductibilité de l'air.

M. J. Stoney (¹) admet que, lorsqu'un corps chaud est

(¹) J. STONEY, *Philosophical Magazine,* mars et avril 1876.

placé dans une enceinte gazeuse, il se forme autour de ce corps une couche qui a été étudiée par M. Crookes, qu'il appelle *couche de Crookes,* et dans laquelle la température varie depuis celle du corps jusqu'à celle du gaz ambiant; cette couche est d'autant plus grande que la pression du gaz est plus faible. Lorsque l'enceinte est elle-même très grande, la couche de Crookes ne peut arriver jusqu'à elle, mais, si la pression et l'enceinte sont suffisamment faibles, la couche de Crookes peut occuper celle-ci en entier et même avoir un volume plus grand, et l'on a alors une couche comprimée; les molécules issues du corps chaud ont encore une certaine force vive en arrivant sur l'enceinte, et celle-ci s'échauffe.

M. Stoney appelle ce mode de transmission de la chaleur *pénétration;* elle se propagerait avec une vitesse bien plus rapide (la vitesse du son environ) que celle qui est due à la convection qui, d'après lui, existe dans tous les cas.

C'est la superposition de ces transmissions qui produirait cette constance du refroidissement entre certaines limites de pression.

Ce raisonnement expliquerait la grande transmission de la chaleur par l'hydrogène, ainsi que le fait signalé pour le cas de l'anhydride carbonique, pour lequel la vitesse de refroidissement augmentait légèrement lorsque la pression diminuait.

M. Stoney n'a fait aucune expérience pour mesurer la valeur de cette transmission.

Enfin, pour M. Boussinesq aussi, les courants de convection ne disparaissent jamais, au contraire.

Voici d'ailleurs la lettre que M. Boussinesq m'a fait l'honneur de m'écrire au sujet d'une note qu'il doit insérer dans son Ouvrage ([1]), relativement à mes expé-

---

([1]) BOUSSINESQ, *Théorie analytique de la chaleur,* t. II, p. 189-190 (*sous presse*).

riences. Je la cite en entier, car, comme on le verra, non seulement M. Boussinesq explique la constance de la vitesse, mais encore toutes les particularités que j'ai observées et qui sont en harmonie avec sa théorie; elle peut servir de résumé à l'ensemble de mes expériences :

« Des expériences récentes de M. Compan sur le pouvoir refroidissant des courants d'air auxquels un ventilateur donnait les vitesses de $3^m,05$, $4^m,40$ et 6^m par seconde, sur une boule noircie présentant des excès de température de 300° à 0°, prouvent que la partie des vitesses de refroidissement due au contact du fluide ou qui subsiste après défalcation de la petite vitesse de refroidissement observée dans le vide (pour mêmes températures de la boule et de l'espace froid dont elle occupe le centre), est bien proportionnelle à l'excédent de la température de la boule et à la racine carrée de la vitesse du fluide, obtenue ci-après (p. 191) pour un disque tangent au courant.

» Des expériences antérieures sur le pouvoir refroidissant de l'air calme ou sans courant général avaient confirmé les lois de Dulong et Petit, sauf aux très faibles pressions, où probablement le ballon (16^{cm} de diamètre) contenant la masse d'air employée à refroidir une boule centrale (2^{cm} de diamètre) était trop petit pour qu'on pût supposer indéfinie cette masse gazeuse et en repos ses couches relativement éloignées de la boule, comme l'impliquent à la fois notre théorie et les lois de Dulong et Petit.

» Il est naturel, en effet, que si l'on réduit graduellement la masse totale d'air confinée dans le ballon, le refroidissement et l'arrêt des courants ascendants chauffés par la boule se produisent, faute de matière pour observer l'énergie calorifique de plus en plus loin du centre et finalement sur le ballon même. Or, le phénomène se transformant alors, ses lois doivent changer. D'ailleurs, dès que le refroidissement a lieu pour une part notable assez près du ballon, et non plus exclusivement dans l'air inté-

rieur, on conçoit que sa vitesse puisse gagner par l'intervention croissante de l'énorme conductibilité relative du ballon, presque autant qu'elle perd à raison du décroissement, supposé se continuer, de la masse totale d'air; et même, qu'elle se maintienne à peu près invariable jusqu'à une certaine limite inférieure de pression, comme M. Compan l'a observé (dans un ballon plus petit) après de la Provostaye et Desains. Car, à partir du moment où le décroissement de θ (température au point xyz) le long des normales au corps chaud menées dans le fluide jusqu'au ballon devient sensible sur toute leur longueur, la constance imposée de la chute de température entre leurs deux extrémités, c'est-à-dire entre les deux surfaces fixes du corps chaud et du ballon froid, restreint beaucoup l'amplitude des variations possibles de la dérivée ou *pente* de θ dans l'intervalle; ce qui n'y permet, près du corps chaud au facteur K dans le flux calorifique F de convection, que des écarts très inférieurs à ce qu'ils étaient jusque-là.

» Aussi, les physiciens ont-ils accepté l'hypothèse simple que le décroissement de θ le long des normales communes au corps chaud et au ballon tend à y devenir uniforme malgré l'inégalité relative, ordinairement considérable, des deux surfaces du corps chaud et du ballon, ou de leurs deux rayons. Alors le flux F immédiatement évaluable, exprimé par $K\frac{t}{e}$, devient lui-même constant, du moins dans la mesure où la conductibilité K du gaz est indépendante de la densité ρ.

» La capacité calorifique c de l'unité de volume étant, par contre, proportionnelle à ρ, le second membre de l'équation (16) des températures (p. 174) doit en chaque point (xyz) être approximativement en raison inverse de ρ, et alors l'expression (20) du premier membre θ' (p. 175) montre que les vitesses u, v, w du fluide le sont aussi assez sensiblement.

» En d'autres termes, la rapidité des courants de convection compense leur peu de masse. Et cet état de choses durerait jusqu'au degré de raréfaction de l'air où la conductibilité K décroît. »

Et M. Boussinesq ajoute encore dans sa lettre :

« Ces considérations me paraissent prouver que les courants de convection ne disparaissent jamais, tant qu'il reste de l'air dans le ballon. Bien au contraire, ils augmentent de rapidité avec le degré de raréfaction. Mais cela n'empêche pas le mode *uniforme* de variation que vous attribuez à la température d'être plausible, et par suite votre calcul de K par la formule $K = \frac{PCe}{tS}(V_1 - V_2)$ de subsister.

» Je pense, comme vous voyez, que, dans votre petit ballon de $8^{cm},3$, la matière avait une action directe tendant à rendre la vitesse de refroidissement moins variable avec la pression, et voilà pourquoi, même au-dessus de $p = 50^{mm}$, le pouvoir refroidissant était proportionnel à $p^{0,30}$ au lieu de $p^{0,45}$, ou proportionnel à une puissance de p à exposant plus rapproché que celui de Dulong et Petit de la limite zéro (que donnerait la constance).

» J'interprète la valeur, au contraire, plus forte que 0,45 de l'exposant p^c dans votre grand ballon au-dessous de $p = 15^{mm}$, en admettant que, dans ce grand ballon, l'air est en masse suffisante pour ne pas mettre en jeu la conductibilité propre du ballon, sauf au-dessous de 15^{mm}, et que, à ces très faibles pressions, la conductibilité K de l'air décroît déjà sensiblement.

» La période intermédiaire, manifestée par le petit ballon, de décroissement modéré et puis d'invariabilité de $V_1 - V_2$, n'a donc plus lieu de se produire. »

Cette théorie paraît bien plus rationnelle que les autres, car non seulement elle rend compte des diverses particularités, mais encore elle ne fait pas intervenir l'hypothèse

de la suppression des courants de convection, qui semble peu admissible.

Quoi qu'il en soit, on peut admettre, en s'appuyant sur la haute autorité de M. Boussinesq, que tout se passe, dans le cas particulier de la constance, comme s'il y avait une conductibilité particulière de l'air dont la mesure et la variation en fonction de la température peuvent se faire comme il a été indiqué.

Il résulte de cette étude que le pouvoir refroidissant de l'air calme, en masse indéfinie ou confiné dans une enceinte assez grande par rapport au corps refroidissant, obéit aux mêmes lois. Ce pouvoir refroidissant se fait par les courants de convection qui se produisent au contact du corps chaud.

On pourrait les examiner par le procédé de M. Marey (1), mais on peut les voir très facilement de la manière suivante :

La boule chauffée tenue par un fil est suspendue au milieu d'une cuve en glace à faces parallèles que l'on place dans le faisceau divergent produit par un microscope solaire; en recueillant sur un écran l'ombre de la boule, on la voit entourée de franges de diffraction (qui ne sont pas modifiées par la température du corps) et l'on aperçoit des filets d'air qui l'entourent, s'élèvent d'abord verticalement en venant se rejoindre autour du fil de suspension, puis s'évasent et disparaissent.

Ces courants dépendent évidemment de la surface du corps chaud; dans le cas de la sphère, qui est un corps symétrique ayant une surface minima pour un volume donné, ces courants sont les plus faibles. Mais pour un corps ayant une autre forme, non seulement ils dépendront de la surface, mais encore de la position de cette surface

(1) MAREY, *Mouvement de l'air étudié par la chronophotographie* (*Journal de Physique*, mars 1902).

par rapport à leur direction, et l'étude des lois du refroidissement se compliquerait.

Pour avoir une idée de l'influence de la position de la surface, j'ai étudié le refroidissement à l'air libre d'un disque de cuivre rouge noirci pesant $43^{g},50$, ayant 2^{mm} d'épaisseur et 40^{mm} de diamètre (analogue à celui qui a servi à M. Crova pour son actinomètre absolu), traversé en son milieu par la soudure du couple cuivre-constantan qui a servi aux expériences dans le grand ballon de verre et qui permet de le suspendre soit horizontalement, soit verticalement.

Dans la seconde position, les courants de convection sont favorisés et la vitesse de refroidissement devient plus grande, comme l'indique le Tableau suivant :

TABLEAU XII.

Excès de température.	Vitesses. Disque horizontal.	Disque vertical.
280°,81	0,5900	0,9440
257,73	0,4798	0,5667
234,04	0,4024	0,4673
209,70	0,3520	0,4098
184,68	0,2876	0,3252
158,92	0,2265	0,2810
132,33	0,1778	0,2070
104,86	0,1280	0,1519
76,39	0,0846	0,0974
46,81	0,0456	0,0515

La seconde soudure est aussi à l'air libre, mais toujours placée au-dessous du disque.

2. Lois du rayonnement.

L'emploi du ballon en verre de $8^{cm},3$ de dimensions restreintes permettait d'y faire un vide presque absolu et de déterminer directement les vitesses de refroidissement

dues au rayonnement. Pour cela, le ballon était relié, au moyen d'un tube en plomb, à une trompe à mercure à six chutes et à une pompe à mercure d'Alvergniat; les joints étaient soigneusement mastiqués; sur le trajet était le système desséchant. On commençait à faire le vide avec la pompe jusqu'à sa limite, puis on faisait marcher la trompe; l'opération commençait le matin et on ne l'interrompait pas de toute la journée. Un peu avant de chauffer la boule, on entourait le ballon d'eau bouillante de façon à favoriser le départ des dernières traces d'air adhérentes à la paroi; on le maintenait ainsi jusqu'à ce que le mastic entourant le col du ballon commençât à fondre. La jauge de Mac-Leod a indiqué une pression inférieure à $\frac{1}{1000}$ de millimètre. On chauffait la boule comme il a été dit et l'on observait son refroidissement, la trompe continuant toujours à fonctionner.

Trois séries d'opérations ont été faites, le ballon étant complètement entouré : 1° de glace râpée; 2° d'un mélange pâteux de neige carbonique et d'éther; 3° d'air liquide.

On peut alors comparer directement à ces vitesses les formules proposées pour le rayonnement total d'un corps, savoir : celles de Dulong et Petit, de Stéfan, de Weber, qui sont les suivantes :

(1) Dulong et Petit. $V = ma^{\theta}(a^{t}-1)$ $(a = 1,0077)$;

t et θ températures centigrades (θ température de l'enceinte, t excès de la température du corps chaud sur celle de l'enceinte).

(2) Stéfan .... $V = m(T^{4}-\Theta^{4})$

(3) Weber......... $V = m(T n^{T}-\Theta n^{\Theta})$ $(n = 1,0043)$;

T température absolue du corps qui se refroidit dans une enceinte à température absolue Θ;

T et Θ étant connus, l'expérience donnant V, on pourra calculer pour chacune des formules la valeur de m qui doit être une constante pour chacune d'elles.

Le ballon était entouré de cette pâte (jusqu'au-dessus de la rondelle en carton), dans laquelle plongeait l'autre soudure; la pâte était contenue dans un vase à deux enveloppes en verre entre lesquelles le vide a été fait et qui a servi également à contenir l'air liquide.

Ce mélange se conserve ainsi assez longtemps, même à l'air libre sans être couvert. Pour remplacer les parties qui s'évaporaient, une pâte identique était faite dans un second récipient, et c'est de là qu'on la puisait : on n'a alors aucune variation au galvanomètre; tandis que si l'on ajoute directement de l'éther ou de la neige carbonique au récipient entourant le ballon en expérience, à chaque fois le galvanomètre indique une variation de température.

Les vitesses de refroidissement et les valeurs de m qui en résultent sont inscrites dans le Tableau XIV. Les températures ont été calculées en prenant pour celle de la soudure froide $-78°,2$ et cherchant, par la loi des températures successives, celles qui correspondent aux déviations observées.

Les valeurs de m sont un peu plus fortes que celles de l'expérience dans la glace râpée pour les mêmes températures absolues, ce qui peut provenir du degré de vide qui n'aurait pas été aussi parfait, quoique la jauge ait toujours indiqué une pression moindre que $\frac{1}{1000}$ de millimètre.

Tableau XIV.

$\theta = -78°,2$, $\Theta = 194°,8$.		Seconde soudure dans pâte d'éther et neige carbonique.		
T.	Vitesses.	D. et P. $m \times 10^6$.	Stéfan. $m \times 10^{15}$.	Weber. $m \times 10^8$.
° 421,27	° 0,0734	2861	2443	3477
407,97	0,0656	2884	2498	3466
394,45	0,0576	2889	2529	3413
380,74	0,0504	2907	2575	3370
366,80	0,0434	2889	2604	3298
352,63	0,0369	2858	2641	3214

$\theta = -78°,2$, $\Theta = 194°,8$.		Seconde soudure dans pâte d'éther et neige carbonique.		
T.	Vitesses.	D. et P. $m \times 10^6$.	Stéfan. $m \times 10^{15}$.	Weber. $m \times 10^8$.
°	°			
338,20	0,0313	2849	2688	3159
323,53	0,0255	2761	2680	3019
308,60	0,0205	2677	2687	2895
293,36	0,0158	2550	2648	2715
277,82	0,0120	2458	2657	2583
261,96	0,0082	2219	2508	2305
245,76	0,0056	2126	2536	2192
229,17	0,0033	1996	2503	2027

C. — Ballon plongeant dans l'air liquide.

L'air liquide est contenu dans le récipient à double enveloppe et la seconde soudure est plongée dans sa masse.

La température admise pour la soudure froide est celle de l'oxygène bouillant, soit $-182°,5$ (1). L'air liquide est bien un mélange d'oxygène et d'azote; mais, comme celui-ci bout à une température absolue plus faible que celle de l'oxygène, il s'évapore et, au bout d'un certain temps, on n'a guère que de l'oxygène liquide, comme le prouvent les diverses expériences de combustion vive que l'on fait avec ce liquide, et l'étude de M. Grousinoff (2).

Si l'on remarque que les premières quantités de liquide ont été obtenues à 1^h et que ce n'est qu'à 4^h que l'expérience a commencé, on peut en conclure que le liquide employé était en majeure partie composé d'oxygène.

Voici le Tableau comparatif des valeurs de m :

---

(1) D. Berthelot, *loc. cit.*

(2) Grousinoff, *Journal de la Société physico-chimique russe*, vol. XXXII, 1900.

TABLEAU XV.

$\theta = -182°,5$, $\Theta = 90°,5$.		Seconde soudure dans air liquide.		
T.	Vitesses.	D. et P. $m \times 10^6$.	Stéfan. $m \times 10^{15}$.	Weber. $m \times 10^5$.
276°,54	0°,0156	1990	2698	2024
260,50	0,0121	1782	2666	1828
248,33	0,0096	1649	2878	1638
233,90	0,0067	1353	2290	1331
219,25	0,0056	1345	2500	1310
204,30	0,0040	1161	2388	1121
189,06	0,0029	1031	2393	994
173,52	0,0020	909	2383	861
157,66	0,0014	839	2542	794
141,46	0,0008	678	2399	635

L'examen de ces trois Tableaux donne lieu aux remarques suivantes :

A. — FORMULE DE DULONG ET PETIT.

Cette formule s'applique dans l'intervalle de 300° à 458° (températures absolues), c'est-à-dire sensiblement de 0° C. à 200° C., intervalle dans lequel ont opéré Dulong et Petit.

Si l'on prend pour m la moyenne des valeurs de 0° à 200°, de part et d'autre les vitesses calculées sont plus fortes que celles qui ont été observées. Ce résultat était déjà connu pour les hautes températures. Il n'y a pas lieu de se demander pourquoi il en est encore ainsi aux températures inférieures au zéro centigrade, attendu que cette formule n'est pas en harmonie avec la Thermodynamique.

B. — FORMULE DE STÉFAN.

C'est celle qui est le mieux vérifiée depuis la température d'ébullition de l'air liquide jusqu'à 300° environ.

On a vu que, après l'énoncé de la loi par M. Stéfan, M. Boltzmann a montré qu'elle pouvait se déduire de la théorie électromagnétique de la lumière pour un corps noir et que MM. Lummer et Pringsheim ont vérifié cette loi de 100° à 1300°. Ici, on peut admettre que le ballon de verre équivaut à un corps noir de même rayon; d'ailleurs, d'après les expériences faites sur un corps recouvert de noir de fumée par MM. Lummer et Kurlbaum ([1]) et par M. Edler ([2]), la loi serait encore vraie. M. Lummer dit que pour le noir de fumée l'exposant de T serait presque exactement 4; cependant M. Paschen trouve 4,53 ([3]).

L'examen des trois Tableaux montre que si les valeurs de m, pour la loi de Stéfan, restent sensiblement constantes de $-182°,5$ à $+150°$, au delà elles vont un peu en diminuant. Par une modification légère de l'exposant, ne pourrait-on pas avoir des valeurs plus constantes ?

En prenant pour cinq températures du premier Tableau divers exposants, voici les valeurs obtenues pour m:

TABLEAU XVI.

Valeurs de $m = \frac{V}{T^n - \Theta^n}$ avec

T.	$n=3,95$.	$n=3,98$.	$n=3,99$.	Stéfan. $n=4$.	$n=4,01$.	Paschen. $n=4,5$.
575,47	2484	2049	1925	1804	1617	739,5
525,50	2616	2168	2031	1907	1785	791,9
458,94	2799	2335	2155	2061	1938	908,9
386,80	3054	2543	2194	2252	2105	1087,0
307,37	2995	2563	2358	2224	2102	1157,0
Différence extrême.	511	514	433	420	485	417,5

La variation relative la plus faible est justement pour

([1]) LUMMER et KURLBAUM, *Rapport de M. Lummer* (*loc. cit.*).
([2]) EDLER, *Rapport de M. Lummer* (*loc. cit.*).
([3]) PASCHEN, *Rapport de M. Lummer* (*loc. cit.*).

$n = 4$, c'est-à-dire pour la loi de Stéfan, ce qui s'accorde avec les expériences de MM. Lummer et Edler, tandis que la valeur de M. Paschen ne convient pas.

On peut encore se demander si les valeurs de m trouvées un peu faibles aux températures élevées ne proviennent pas du mode opératoire. Il se pourrait que le verre du ballon ait un pouvoir réflecteur qui, négligeable aux basses températures, ne le soit plus quand la température s'élève; de la chaleur serait renvoyée sur la boule et celle-ci se refroidirait plus lentement. Il se peut aussi que le pouvoir absorbant du verre pour les grandes longueurs d'onde, qui est égal à celui du noir de fumée aux basses températures, ne lui soit plus égal aux températures élevées.

Ces deux causes auraient pour effet de donner des vitesses de refroidissement un peu trop faibles. En supposant la loi de Stéfan rigoureusement exacte et en prenant pour m le nombre 2172, moyenne des valeurs de 0° à 150°, la vitesse calculée à 300° serait 0°,2261, au lieu de 0°,1878 observé; la différence, environ un cinquième en plus, est certainement trop grande, et d'ailleurs l'examen des valeurs de m déduites des expériences faites dans le ballon noirci montre que ces deux causes d'erreurs sont négligeables et, en admettant même qu'elles existent, ne modifient pas les résultats.

C. — Formule de Weber [1].

Cette formule ne s'applique pas aux basses températures, les valeurs de m variant dans des proportions considérables.

---

[1] Par suite d'une erreur matérielle, toutes les valeurs de m relatives à la formule de Weber sont différentes de celles qui ont été publiées dans ma Note des *Comptes rendus* (t. CXXXIII, p. 813). J'avais pris, en effet, $n = 1,0042$, alors qu'il faut $n = 1,0043$. De même,

Températures.	B.	Températures.	b.	B'.	D. et P. $m\times10^6$.	Stéfan. $m\times10^{15}$.	Weber. $m\times10^4$.
221°,97	0°,10718	239°,60	0°,1226	0°,11076	2098	1744	2973
209,70	0,09692	226,47	0,1114	0,10063	2151	1775	2992
197,28	0,08766	213,17	0,1008	0,08997	2169	1788	2978
184,68	0,07858	199,65	0,0903	0,08016	2213	1807	2970
171,90	0,06979	185,94	0,0800	0,07064	2235	1820	2947
158,92	0,06112	172,00	0,0705	0,06225	2273	1849	2945
145,73	0,05398	157,83	0,0618	0,05382	2286	1862	2913
132,33	0,04793	143,40	0,0531	0,04693	2343	1914	2945
118,71	0,04096	128,73	0,0459	0,03967	2356	1936	2905
104,66	0,03386	113,80	0,0379	0,03364	2415	1998	2998
90,76	0,02740	98,56	0,0304	0,02719	2407	2013	2876
76,39	0,02248	83,02	0,0240	0,02285	2455	2079	3019
61,74	0,01670	67,16	0,0177	0,01685	2501	2151	2901
46,81	0,01141	50,96	0,0122	0,01204	2518	2106	2866
31,54	0,00649	34,37	0,0075	0,00755	2502	2139	2821

Les vitesses ainsi calculées pour le ballon de verre de 16^{cm} sont presque identiques à celles qui ont été mesurées dans celui de $8^{cm},3$; elles sont légèrement plus faibles, ce qui doit être, puisque la boule employée dans le grand ballon pèse un peu plus que celle du petit ballon. Ceci montre bien, il me semble, que le vide avait été fait d'une façon presque parfaite.

Par contre, les vitesses ainsi calculées pour le ballon métallique noirci sont un peu plus *petites* que celles qui ont été mesurées; s'il y avait eu un pouvoir réflecteur du verre, elles auraient dû, au contraire, être plus fortes. Le fait ne peut s'expliquer que si l'enceinte métallique était trop épaisse ou par le dépôt du noir de fumée sur cette enceinte, qui n'a peut-être pas été fait en suivant les instructions voulues; on sait, en effet, que si la couche de noir est trop faible ou trop épaisse, son pouvoir absorbant diminue.

Malgré cela, les valeurs de m relatives aux trois formules du rayonnement ont été calculées pour ces vitesses du ballon noirci et sont inscrites dans le même Tableau.

Elles montrent que les remarques déjà faites sont encore exactes, et la supériorité de la formule de Weber aux températures supérieures à 100° en résulte également; les valeurs de m relatives à la formule de Dulong et Petit et de Stéfan varient plus qu'avec les vitesses directement observées.

Ces expériences permettent de calculer la valeur de H du terme $\frac{HS}{PC} = m$, que j'appellerai *coefficient d'émission* du noir de fumée; on peut, en effet, écrire :

$$m = \frac{HS}{PC},$$

d'où

$$H = m \times \frac{PC}{S} = m \times \frac{3,730}{12,566}$$

(H est exprimé en gramme-calorie par centimètre carré à la seconde).

Appliqué au cas de la formule de Stéfan, on a

A 300°	$H = 0,530 \times 10^{-12}$
A 200	$H = 0,611 \times 10^{-12}$
A 100	$H = 0,668 \times 10^{-12}$

Le coefficient d'émission n'avait jamais été déterminé par cette méthode. M. Christiansen (¹), puis M. Kurlbaum (²), en déterminant le rayonnement en valeur absolue d'un corps noir entre 0° et 100°, ont trouvé

$$1,21 \times 10^{-12} \quad \text{et} \quad 1,28 \times 10^{-12},$$

en supposant la loi de Stéfan exacte. Ces nombres sont du même ordre que ceux donnés plus haut, mais bien plus grands, presque le double. Au contraire, M. Schleier-

(¹) CHRISTIANSEN, *Wied. Ann.*, t. XIX, 1883, p. 273.

(²) KURLBAUM, *Wied. Ann.*, n° 8, t. LXV, 1898, p. 707.

macher (¹) trouve pour le platine

$$0,177 \times 10^{-12}$$

vers 1117° et pour l'oxyde de cuivre

$$0,750 \times 10^{-12}$$

vers 965°; de plus, la valeur de É va en augmentant avec la température.

Si l'on admet la formule de Weber, on en déduit, depuis 100° jusqu'à 300°,

$$H = \frac{PC}{S} \times 3399.10^{-8} = \frac{3,730}{12,566} 3399.10^{-8} = 9,80 \times 10^{-6}.$$

Les calculs ont été faits pour divers corps et l'on a trouvé les valeurs suivantes, à de hautes températures (²) :

Platine nu	$2,29 \times 10^{-6}$
Platine recouvert d'oxyde de cuivre	$9,75 \times 10^{-6}$
Filaments divers de charbons pour lampes à incandescence, de	13 à 17×10^{-6}

On voit que la valeur ainsi trouvée pour le noir de fumée,

$$9,80 \times 10^{-6},$$

est bien de l'ordre de grandeur des précédentes.

L'étude des valeurs de H est très importante, surtout aux températures très élevées et surtout en fonction de la longueur d'onde de la radiation; mais elle nécessiterait tout un ensemble d'expériences qui ne sont pas du cadre de ce travail.

(¹) SCHLEIERMACHER, *Wied. Ann.*, t. XXVI, p. 287.

(²) Conférences de M. Meslin (*loc. cit.*).

CONCLUSIONS.

Par l'emploi d'un couple cuivre constantan convenablement étalonné, j'ai pu déterminer avec précision des températures comprises entre $+300°$ et $-182°,5$ (air liquide) et étudier, sans termes de corrections, le refroidissement d'une sphère noire placée au centre d'une enveloppe sphérique, en verre ou noircie, ce qui réalise presque exactement le cas théorique.

En me bornant à l'action de l'air sec, j'ai trouvé que :

1° Dans un ballon en verre de 16^{cm} de diamètre, le pouvoir refroidissant de l'air est représenté par l'expression de Dulong et Petit : $np^c t^b$ ou $c = 0,45$, $b = 1,232$ depuis 759^{mm} jusqu'à 15^{mm} et pour des excès de température de $280°$ à $0°$; pour les pressions inférieures à 15^{mm}, les valeurs de b et de c augmentent toutes deux.

2° Dans un ballon à parois métalliques noircies de $14^{cm},5$ de diamètre et pour des excès de $300°$ à $0°$, le pouvoir refroidissant, depuis 50^{mm} jusqu'à 4480^{mm} (6^{atm}), est encore représenté par la formule $np^c t^b$ avec $b = 1,232$, $c = 0,45$.

3° Cette formule représente également le pouvoir refroidissant d'une masse d'air indéfinie à température constante et calme.

Ces résultats généralisent la formule de Dulong et Petit, qui n'avait guère été étudiée que pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique et pour l'air confiné. Ils confirment les conclusions théoriques de M. Boussinesq, qui ont été énoncées presque simultanément.

4° Dans un ballon de verre de $8^{cm},3$ pour des pressions comprises entre 55^{mm} et $759^{mm},4$, l'expression $np^c t^b$ convient encore, mais avec $b = 1,154$ et $c = 0,30$.

De 50^{mm} à 3^{mm}, la vitesse de refroidissement devient indépendante de la pression, ce qui permet, en admettant l'hypothèse d'une conductibilité de l'air, de la déterminer.

J'ai trouvé que la conductibilité au zéro centigrade était 0,0000479 et qu'elle variait proportionnellement à la racine carrée de la température absolue, ce qui confirme la théorie de Clausius.

5° Lorsque l'air est animé d'un mouvement de translation avec une vitesse u, le pouvoir refroidissant est sensiblement représenté, pour les vitesses observées, par la formule $\mathrm{K}t\sqrt{u}$, conformément aux conclusions théoriques de M. Boussinesq.

6° En faisant le vide presque absolu dans le ballon de $8^{cm},3$ et l'entourant de glace râpée (0°), d'un mélange de neige carbonique et d'éther (—78°,2) et d'air liquide (—182°,5), j'ai pu déterminer directement les vitesses du rayonnement de 300° à —182°,5 et y comparer les formules de Dulong et Petit, de Stéfan et de Weber.

L'examen montre que la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)$ de Dulong et Petit ne s'applique à ces résultats que dans l'intervalle de 0° à 200° dans lequel ont opéré ces deux physiciens; en prenant pour m la moyenne donnée dans cet intervalle, les vitesses calculées de part et d'autre sont plus fortes que celles qui ont été observées.

La formule de Stéfan $m(\mathrm{T}^4-\Theta^4)$ est celle qui s'applique le mieux dans tout l'intervalle de température étudié; toutefois, à partir de 150° jusqu'à 300°, les valeurs de m vont en diminuant un peu.

Enfin, la formule de Weber $m(\mathrm{T}n^{\mathrm{T}}-\Theta n^{\Theta})$ ne s'applique pas aux basses températures; mais, à partir de 100° jusqu'à la limite extrême où j'ai opéré, elle prend l'avantage sur celle de Stéfan et représente bien mieux le phénomène du rayonnement total.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVI (7e SÉRIE).

Le Gérant : Gauthier-Villars.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-SIX
(7e SÉRIE).

31200 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

